



**Étude des interactions pile/système en vue de
l'optimisation d'un générateur pile à combustible :
-interactions cœur de pile/compresseur- -interactions
cœur de pile/convertisseur-**

Mathias Gerard

► **To cite this version:**

Mathias Gerard. Étude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible : -interactions cœur de pile/compresseur- -interactions cœur de pile/convertisseur-. Energie électrique. Université de Franche-Comté, 2010. Français. NNT : . tel-00618808

HAL Id: tel-00618808

<https://theses.hal.science/tel-00618808>

Submitted on 3 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du

Diplôme de Doctorat

de l'Université de Franche-Comté

École doctorale : Science pour l'Ingénieur et Microtechniques (SPIM)

Spécialité : Génie Électrique

par

Mathias GERARD

Ingénieur INSA de Lyon département Génie Électrique

Étude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible :

-interactions cœur de pile/compresseur-

-interactions cœur de pile/convertisseur-

Soutenue le 13 octobre 2010 devant le jury composé de :

Pr. Yann BULTEL
Dr. Christophe TURPIN
Dr. Nicolas FOUQUET
Pr. Gerald POURCELLY
Dr. Sébastien ROSINI
Pr. Daniel HISSEL
Pr. Marie-Cécile PERA
Dr. Jean-Philippe
POIROT-CROUVEZIER

Président et rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Encadrant

INP Grenoble
LAPLACE Toulouse
PSA Peugeot Citroën
Université de Montpellier 2
CEA LITEN
Université de Franche-Comté
Université de Franche-Comté
CEA LITEN

Thèse préparée en collaboration entre le CEA Grenoble au Laboratoire d'Intégration des Générateurs Electrochimiques (LIGE) à l'institut LITEN et l'institut FEMTO-ST département Energie, sur la plateforme FCLAB à Belfort, avec le soutien financier de la région Franche-Comté

« c'est bien l'intelligence, et non l'intuition, qui permet d'élaborer les concepts aptes à rendre de la réalité physiques »

Etienne Klein, Les tactiques de Chronos

« [...] on a l'habitude de désigner par « image » ou « modèle » cet outil mental précis que l'on a créé. Grâce à sa clarté qui ne laisse rien dans l'ombre et qui n'a pu lui être conférée sans arbitraire, on se contente d'espérer qu'une hypothèse bien déterminée pourra vraiment être validée par ses conséquences, sans laisser de place à aucun arbitraire supplémentaire au cours des calculs laborieux qui y conduisent. Le cheminement est parfaitement tracé et on ne fait rien d'autre que d'obtenir par le calcul ce qu'un petit malin pourrait déduire directement des données ! Mais de cette manière, on sait au moins où réside l'arbitraire et où l'on doit obtenir des améliorations en cas de désaccord avec l'expérience : c'est dans l'hypothèse initiale, dans le modèle. »

Erwin Schrödinger, Physique quantique et représentation du monde

REMERCIEMENTS

J'ai décidé de me lancer dans l'aventure d'une thèse pour objectif principal de travailler pendant 3 ans sur un sujet de recherche technologique novateur. La réalisation d'une thèse de doctorat est un exercice particulièrement passionnant. Je la considère, avant tout chose dans ma carrière d'ingénieur chercheur, comme une chance. Une chance d'avoir pu approfondir un sujet particulier, avec le maximum de liberté. J'entends par le mot liberté, être libéré de certaines contraintes humaines ou financière. Le travail peut pratiquement se consacrer au seul objectif de l'élaboration du projet de la thèse.

Ce manuscrit et ce travail, bien qu'étant une réalisation personnelle, se sont construits sur la base gigantesque du savoir de la communauté scientifique internationale, et surtout sur le réseau proche qui englobe le doctorant et les expertises des laboratoires.

La réalisation de mon travail s'est donc construite autour de certaines personnes qui m'ont entourées pendant plus de trois ans. Je tiens donc à les remercier.

- Les premiers remerciements vont évidemment à mon encadrant, Dr. Jean-Philippe Poirot-Crouvezier. Par la qualité de son encadrement, il m'a apporté autant sur le contenu scientifique que humain. L'intelligence de l'encadrement et des différents choix scientifiques reposent en grande partie sur lui.
- Sébastien Rosini, en tant qu'électrochimiste expert du LIGE et également membre de mon jury. Les nombreux échanges et discussions tout au long de ma thèse ainsi que son expertise apportée sur les caractérisations électrochimistes m'ont été d'une aide précieuse.
- Un grand merci à Pascal Schott sur la partie modélisation, pour ses conseils et sa devise : « *ça n'a pas été facile à concevoir, il n'y pas de raison pour que ce soit facile à comprendre !* ».
- Mes deux directeurs de thèse, le Professeur Daniel Hissel et le Professeur Marie-Cécile Péra de l'Université de Franche-Comté. Leurs professionnalisme, réactivités et intérêts pour le sujet ont été très appréciés durant ces trois années.

Je tiens vivement à remercier les membres de mon jury de m'avoir fait l'honneur de juger la pertinence mon travail.

- Le Professeur Yann Bultel, rapporteur et président de mon jury thèse. Ses questions et les débats associés furent très appréciés.

-
- Le Docteur Christophe Turpin rapporteur de ma thèse. Ses échanges furent passionnant.
 - Le Docteur Nicolas Fouquet, de PSA, qui par sa présence en tant qu'industriel, et ses questions judicieuses, permet de renforcer le caractère technologique de mes travaux.
 - Le Professeur Gérard Pourcelly, pour ces questions de perspectives de l'activité sur les PEMFC.

Les difficultés de la partie expérimentale sont en grandes parties levées par l'expertise de certaines personnes sur les bancs de test. En très grand merci à Olivier et à Hortense pour le suivi sur Y9, pour toutes les fois où vous avez dû enlever vos piles pour tester la mienne :)

La partie de mes travaux sur les mesures de densité de courant ont pu être réalisé grâce à Alain Momponteil et Bruno Bador. Merci à vous deux.

Un grand merci également à Xavier François et Fabien Harrel sur la partie expérimentale qui s'est déroulée sur la plateforme FCLAB.

Ces travaux se sont déroulés en partie au CEA LITEN à Grenoble et l'université de Franche-Comté sur la plateforme FCLAB.

Je tiens donc à remercier Laurent Antoni de m'avoir accueilli au sein du LIGE (anciennement le LPAC) et d'avoir soutenu mes travaux, ainsi que Florent Petit, directeur de FCLAB, de m'avoir accueilli dans les locaux de FCLAB à Belfort pendant ma dernière année de thèse.

Je dois également beaucoup au Dr. Alejandro Franco du CEA, mon encadrant de mon stage de fin d'étude de l'INSA, de m'avoir donné l'ouverture scientifique nécessaire et l'envie de continuer sur une thèse de doctorat. Sans être intervenu directement dans mes travaux de thèse, je lui dois énormément dans le lancement de ma carrière scientifique.

Enfin je dois remercier tous mes collègues et amis. Toutes les personnes du bureau D2 307 (Philipp, Guillaume, Hortense, etc...) ainsi que les autres (Jenny, Romain, etc...). Un grand merci sur Belfort à Charlie pour les activités physiques (j'ai toujours 15 secondes de retard sur la descente du Salbert) et aux autres (Daniel, Samir, Reynald, Serge, Vincent et compagnie) pour avoir échangé sur tant de sujets, scientifiques et surtout autres. L'ouverture d'esprit est la première source d'innovation et d'épanouissement.

Enfin, merci à tous les Vosgiens lors de ma dernière année thèse sur Belfort de m'avoir supporté tous les we chez vous et à tous les kayakistes du pôle désespoir de Grenoble pour ces descentes de la Romanche par tous les niveaux.

Et pour finir une spéciale dédicace à ma famille (père, mère et frangin : l'honneur est sauf pour moi, tu ne seras pas le seul docteur de la famille!) et à mon épouse, Benjawon, qui a fait l'effort de me suivre jusqu'à Belfort.

Merci !

Table des matières

Table des matières	vii
Liste des symboles	xiii
1 Introduction générale	1
Introduction générale	1
2 Du système au cœur de pile	5
2.1 Définition d'une pile à combustible PEMFC	5
2.2 Du cœur de pile au système	8
2.2.1 Le cœur de pile	8
2.2.1.1 La couche active	8
2.2.1.2 La membrane	9
2.2.2 La cellule élémentaire	10
2.2.2.1 Les couches de diffusion	11
2.2.2.2 Les plaques bipolaires	11
2.2.3 Le stack	12
2.2.4 Le système	13
2.2.4.1 Le groupe gestion de l'hydrogène	14
2.2.4.2 Le groupe gestion de l'air	15
2.2.4.3 Le groupe gestion thermique	16
2.2.4.4 Le groupe gestion électrique	17
2.2.4.5 La supervision	17
2.2.5 Conclusions	18
2.3 Performance et durabilité : quel compromis ?	19
2.3.1 Performances et Road map des PEMFCs	20
2.3.1.1 Performances d'une PaC et d'un système	20
2.3.1.2 Coût du système	20
2.3.1.3 Objectifs pour l'industrialisation des PEMFCs	20
2.3.1.4 Conclusions	21
2.3.2 Améliorations de la durabilité des AME	21
2.3.3 Dégradations d'un stack	22
2.3.3.1 Mécanismes de dégradations réversibles	22
2.3.3.2 Mécanismes de dégradations irréversibles	23

2.3.4	Conclusions	24
2.4	Interactions pile/système : influences des différents groupes du système sur la pile	24
2.4.1	Interactions pile/groupe gestion de l'hydrogène	24
2.4.1.1	Stratégies du mode dead-end	25
2.4.1.2	Stratégies de recirculation de l'hydrogène	25
2.4.2	Interactions pile/groupe gestion de l'air	26
2.4.2.1	Stratégie d'humidification de l'air	26
2.4.2.2	Stratégies de l'alimentation de l'air	26
2.4.2.3	Interactions gestion d'air/gestion de l'humidification	27
2.4.3	Interactions pile/groupe gestion thermique	27
2.4.4	Interactions pile/groupe gestion électrique	28
2.4.5	Conclusions	28
2.5	Conclusions	29
3	Outils numériques et expérimentaux dédiés	33
3.1	Introduction	33
3.2	Modélisation 3D du stack	34
3.2.1	Introduction	34
3.2.2	Mise en équation	35
3.2.2.1	Le C-dipha	36
3.2.2.2	Le R-dipha	38
3.2.2.3	La couche de diffusion	39
3.2.2.4	La membrane	40
3.2.2.5	La réponse électrochimique	42
3.2.2.6	Les transferts thermiques	42
3.2.2.7	Conclusion	44
3.2.3	Le maillage	44
3.2.3.1	Passage en 3D	44
3.2.3.2	Maillage serpentin des plaques bipolaires	46
3.2.3.3	Équilibrage des tensions	47
3.2.3.4	Conclusions	49
3.2.4	Calage du modèle sur des données expérimentales	50
3.2.5	Conclusions	50
3.3	Mesure de densité de courant	50
3.3.1	Méthodes de mesure de densité de courant	51
3.3.2	La maquette électrochimique	52
3.3.3	Résultats	53
3.3.3.1	Mesures et analyses	53
3.3.3.2	Validation et sensibilité de la mesure	53
3.4	Analyse expérimentale	57
3.4.1	Évolution des tensions cellules	57
3.4.2	La spectrométrie d'impédance	57
3.4.2.1	Principe de la spectrométrie d'impédance	57
3.4.2.2	Analyse de la spectrométrie d'impédance	57

3.4.3	La voltampérométrie	58
3.4.3.1	Principe de la voltampérométrie	58
3.4.3.2	Analyse de la voltampérométrie	59
3.4.4	Techniques d'analyses post-mortem	60
3.4.4.1	Analyse visuelle	61
3.4.4.2	Observations des GDL et de l'AME en vue de dessus . .	61
3.4.4.3	Cryo-fracture de l'AME	62
3.4.4.4	Enrobage de l'AME dans de la résine époxy	62
3.4.5	Conclusions sur les techniques de caractérisation	63
3.5	Conclusion	63
4	Interactions cœur de pile/compresseur	65
4.1	Introduction	65
4.2	Étude théorique	66
4.2.1	État de l'art	66
4.2.2	Hypothèses sur les différentes réactions en appauvrissement en oxygène	66
4.2.2.1	Représentation des zones en appauvrissement en oxygène	66
4.2.2.2	Caractéristiques courant/tension des différentes réactions en OS	67
4.2.3	Conclusions	68
4.3	Impact d'un appauvrissement en oxygène sur la performance	69
4.3.1	Évolution de la performance en fonction de la concentration en oxygène	69
4.3.2	Oscillations de potentiel en faible stœchiométrie cathodique . . .	71
4.3.2.1	Étude théorique	71
4.3.2.2	Vérifications expérimentales	71
4.3.2.3	Comparaison avec l'appauvrissement en hydrogène . . .	73
4.3.3	Conclusion sur les différentes réactions en zone appauvrie	75
4.4	Impacts d'un appauvrissement en oxygène sur les conditions locales du cœur de pile	75
4.4.1	Notes sur le modèle utilisé	75
4.4.2	Évolution de la densité de courant en OS	75
4.4.2.1	Mesure des densités de courant	75
4.4.2.2	Calcul des densités de courant par modélisation	77
4.4.2.3	Conclusions	77
4.4.3	Évolution des conditions locales en faible stœchiométrie ($FSC > 1$)	78
4.4.3.1	Simulations en faibles stœchiométries en oxygène	78
4.4.3.2	Sensibilité à l'hygrométrie en appauvrissement d'oxygène	79
4.4.3.3	Conclusion sur l'évolution des conditions locale en faible stœchiométrie	82
4.4.4	Évolution des conditions locales en sous stœchiométrie ($FSC < 1$)	82
4.4.4.1	Impacts d'un échelon en stœchiométrie sur la tension cellule	82
4.4.4.2	Distribution des paramètres locaux dans l'AME en sous stœchiométrie	82

4.4.5	Conclusions de l'impact sur les conditions locales des faibles et des sous stœchiométries en oxygène sur la pile	83
4.5	Impacts d'un appauvrissement en oxygène sur la durabilité	84
4.5.1	Protocole du test en cyclage en sous stœchiométrie	85
4.5.2	Résultats des tests de vieillissement en cyclage en sous stœchiométrie	86
4.5.2.1	Résultats du stack 19 cellules	86
4.5.2.2	Résultats du stack 6 cellules	87
4.5.3	Impacts d'une mauvaise distribution en oxygène dans un stack . .	90
4.5.4	Étude post mortem	91
4.5.4.1	Effets sur les plaques bipolaires	91
4.5.4.2	Effets sur les GDL	92
4.5.4.3	Caractérisation post mortem des MEA	93
4.5.4.4	Synthèse des études post-mortem	94
4.5.5	Conclusion sur l'impact des sous-stœchiométries en oxygène sur la pile	95
4.6	Conclusion générale sur l'appauvrissement en oxygène	96
5	Interactions cœur de pile/convertisseur	99
5.1	Introduction	99
5.2	État de l'art	100
5.3	Tests de durabilité	100
5.3.1	Protocole des tests de vieillissement	100
5.3.1.1	Conditions des tests	100
5.3.1.2	Le conditionnement	101
5.3.1.3	Les caractérisations	102
5.3.1.4	Les dégradations réversibles et irréversibles	102
5.3.2	Résultats du test référence	102
5.3.2.1	Évolution des tensions cellules	103
5.3.2.2	Courbes de polarisation	103
5.3.2.3	EIS	104
5.3.2.4	Voltampérométrie	106
5.3.3	Résultats du test en oscillations de courant	107
5.3.3.1	Évolution des tensions cellules	107
5.3.3.2	Courbes de polarisation	109
5.3.3.3	Voltampérométrie	110
5.3.4	Comparaison entre les deux tests	111
5.3.4.1	Comparaison des tensions stack	111
5.3.4.2	Comparaison des EIS	112
5.3.4.3	Conclusions sur la comparaison des deux tests	113
5.3.5	Dégradations réversibles	113
5.3.5.1	Influence des dégradations réversibles sur les EIS	113
5.3.5.2	Influence de la température sur des dégradations réversibles	115
5.3.5.3	Conclusions sur les mécanismes de dégradations réversibles	117
5.3.6	Conclusions	117

5.4	Modélisation	117
5.4.1	Équilibrage des tensions par une méthode numérique	117
5.4.2	Calage du modèle en fonction du vieillissement de la pile	119
5.4.2.1	Méthodologie sur le calage des coefficients β_i	119
5.4.2.2	Calage des coefficients en fonction du vieillissement de la pile	119
5.4.3	Effets des oscillations de courant sur les conditions locales du cœur de pile	121
5.4.4	Conclusions sur l'étude numérique	123
5.5	Conclusions	123
6	Conclusion générale	125
	Conclusion générale	130
	Bibliographie	133
	Bibliographie personnelle	147
A	Analyse fonctionnelle du système PEMFC	I
A.1	Définition	I
A.2	Le groupe gestion de l'hydrogène	II
A.2.1	Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'hydrogène en mode nominal, basse puissance et pic de puissance	II
A.2.2	Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'hydrogène en mode démarrage	IV
A.2.3	Analyse fonctionnelle du groupe hydrogène en mode arrêt	V
A.3	Groupe gestion de l'air	VI
A.3.1	Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'air en mode nominal, basse puissance et pic de puissance	VI
A.3.2	Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'air en mode démarrage	VII
A.3.3	Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'air en mode arrêt	VIII
A.4	Groupe gestion thermique	X
A.4.1	Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode nominal	X
A.4.2	Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode démarrage	XI
A.4.3	Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode arrêt	XII
A.4.4	Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode basse puissance	XIII
A.4.5	Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode pic de puissance	XIV
A.5	Groupe gestion électrique	XVI
A.5.1	Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode nominal et basse puissance	XVI
A.5.2	Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode pic de puissance	XVII

A.5.3	Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode démar- rage	XVIII
A.5.4	Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode arrêt .	XIX
B	Les différents bancs de test	XXI
B.1	Le banc Pacific	XXI
B.2	Le banc Pacmaille	XXI
B.3	Le banc 1kW FCLAB	XXIII
B.4	Principe des mesures du champ magnétique	XXIII
C	Fonctions spécifiques du modèle	XXVII
C.1	Le passage à la 3D	XXVII
C.2	Exemples	XXVIII

LISTE DES SYMBOLES

Abréviations

<i>FSA</i>	Facteur de Stœchiométrie à l'Anode
<i>FSC</i>	Facteur de Stœchiométrie à la Cathode
AME	Assemblage Membrane Electrode
FEG	Field Emission Gun
FS	Fuel Starvation
GDL	Gas Diffuse Layer
HOR	Hydrogen Oxydation Reaction
MEB	Microscope Electronique à Balayage
ORR	Oxygen Reduction Reaction
OS	Oxygen Starvation
PaC	Pile à Combustible
PB	Plaque Bipolaire
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell

Lettres Grecques

α_i	Coefficients empiriques cinétiques	[—]
β_i	Coefficients cinétiques empiriques	[—]
ΔG^0	Variation d'enthalpie libre standard	[J.mol ⁻¹]
ΔH^0	Variation d'enthalpie standard	[J.mol ⁻¹]
ΔS^0	Variation d'entropie standard	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
ϵ	Porosité	[—]

γ_{Pt}	Chargement en platine	$[\text{g.cm}^{-2}]$
λ	Chargement en eau dans la membrane	$[\text{n}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{n}_{\text{H}^+}]$
μ	Viscosité dynamique	$[\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
ν	Viscosité cinématique	$[\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
Φ_{H_2}	Flux d'hydrogène	$[\text{mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}]$
ρ_g	Masse volumique	$[\text{kg.m}^{-3}]$
σ	Conductivité protonique	$[\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}]$

Lettres Romaines

A	Section de la maille	$[\text{m}^2]$
a	Activité de l'eau	$[-]$
a_{eo}	Coefficient d'électro-osmose	$[-]$
C_g	Concentration du gaz	$[\text{mol.m}^{-3}]$
C_{p_i}	Chaleur molaire de l'élément i	$[\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$
C_{q_i}	Coefficients de débit de l'élément i	$[\text{m}^2.\text{Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}]$
D_{ij}	Coefficient de diffusion binaire de l'espèce i dans j	$[\text{m}^2.\text{s}^{-1}]$
e_i	Epaisseur de l'élément i	$[\text{m}]$
E_{rev}	Tension réversible	$[\text{V}]$
EW	Masse équivalente de la membrane	$[\text{kg}]$
F	Constante de Faraday $F = 96485$	$[\text{C}]$
F_H	Flux enthalpique	$[\text{J.s}^{-1}]$
F_i	Débit molaire de l'espèce i	$[\text{mol.s}^{-1}]$
H	Enthalpie	$[\text{J}]$
h	Coefficient de transfert thermique	$[\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}]$
HR_i	Humidité relative à l'anode ou la cathode	$[\%]$
I	Courant	$[\text{A}]$
J	Densité de courant	$[\text{A.m}^{-2}]$
K_{rg}	Perméabilité relative d'un poreux pour le gaz	$[-]$
K_{rl}	Perméabilité relative d'un poreux pour le liquide	$[-]$
L	Longueur	$[\text{m}]$
L_V	Chaleur latente de vaporisation de l'eau	$[\text{J.mol}^{-1}]$
m_{cp}	Chaleur massique	$[\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}]$

M_i	Masse molaire du constituant i	$[\text{kg.mol}^{-1}]$
n	Nombre d'électron échangé	$[-]$
n_i	Nombre de mole d'un constituant i	$[\text{mol}]$
P_{charge}	Puissance de la charge	$[\text{W}]$
P_i	Pression partielle du constituant i	$[\text{Pa}]$
Q	Flux de chaleur	$[\text{W}]$
q_i	Débit volumique de l'élément i	$[\text{m}^3.\text{s}^{-1}]$
R	Constante des gaz parfait $R = 8.314$	$[\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$
R_m	Résistance de la membrane	$[\Omega]$
S	Surface	$[\text{m}^2]$
s	Saturation (fraction volumique d'eau liquide)	$[-]$
S_{Pt}	Surface active de platine	$[\text{cm}^2.\text{g}^{-1}]$
T	Température	$[\text{K}]$
U_i	Tension de l'élément i	$[\text{V}]$
V	Volume	$[\text{m}^3]$

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le bouquet énergétique de ce début de siècle se diversifie pour répondre aux enjeux socio-économiques et environnementaux mondiaux. Bien que les énergies fossiles occupent toujours la plus grande part de marché, la demande croissante d'énergie mondiale continue d'augmenter et la capacité d'extraction de ces énergies a atteint un palier. De plus la responsabilité des énergies fossiles sur le réchauffement climatique est démontrée. Outre des économies de dépense d'énergie qui sont en cours et des rendements énergétiques des différents convertisseurs d'énergie en progrès, la diversification et l'amélioration de solutions alternatives s'avèrent aujourd'hui indispensables.

Bien que de nouveaux et importants programmes de production d'électricité par le nucléaire semblent relancés pour la première moitié de ce siècle, une nouvelle approche de production et d'utilisation de l'énergie, et plus particulièrement de l'électricité, se met en place. Ce sont les smart-grids. En effet, comme la part des énergies renouvelables est en augmentation et que la plupart produisent de l'énergie de manière intermittente (solaire, éolien), une utilisation optimum selon les besoins en temps réel est nécessaire. De plus le développement de moyen de stockage et restitution de l'énergie est également primordial.

Une autre approche énergétique est en train de changer dans cette première partie du 21^{ème} siècle. C'est l'électrification des véhicules. En effet, les rendements élevés des moteurs électriques, l'absence d'émission de gaz polluants en utilisation et les progrès récents des différents stockages de l'électricité donnent une réalité économique aux véhicules électriques.

Au final, les énergies alternatives et les vecteurs d'énergie associés qui auront une réalité économique devront répondre à des contraintes fortes des industriels, au niveau du coût, de la durée de vie et de la fiabilité. Mais en même temps des contraintes sociales et environnementales s'ajoutent en faveur de l'utilisation de nouvelles énergies qui permettent d'aider au lancement d'une industrialisation à grande échelle.

Les technologies de l'hydrogène possèdent certains atouts pour avoir une part de marché dans le bouquet énergétique du 21^{ème} siècle. En particulier le vecteur d'énergie que

constitue l'hydrogène trouve tout son rôle dans le couplage avec les énergies renouvelables sur des sites isolés.

Un autre atout des piles à combustible est son fort rendement qui est près de 50 % pour un système complet et peut atteindre plus de 80 % dans un système avec valorisation de la chaleur.

De plus les piles à combustible bénéficient du label de convertisseur d'énergie propre. En effet, hors production d'hydrogène, elles ne rejettent que de l'eau pendant leur utilisation.

Enfin, l'hydrogène est un gaz largement utilisé aujourd'hui par les compagnies pétrolières dans le raffinage. De surcroît, une économie hydrogène nécessite un réseau de distribution à grande échelle de même nature que celui existant pour les hydrocarbures. Le soutien de cette branche industrielle sur les technologies hydrogène est une chance pour le développement des piles à combustible. Mais en même temps la production à grande échelle de l'hydrogène peut être réalisée avec des rendements très intéressants à partir de l'électrolyse de l'eau à haute température. Les centrales nucléaires de quatrième génération en cours de développement pourraient être couplées à une production de masse d'hydrogène en couplant une partie de la chaleur et de l'électricité produite.

Néanmoins la réalité d'une économie hydrogène doit encore faire ses preuves, et en particulier sur le coût et la fiabilité de ces convertisseurs d'énergie.

Les piles à combustible sont des convertisseurs d'énergie électrochimique. Derrière la simplicité apparente de la réaction de l'oxydation de l'hydrogène et de la réduction de l'oxygène, se cache une grande complexité. En effet, la pile ne peut fonctionner qu'entourée de nombreux auxiliaires pour acheminer, conditionner et évacuer les gaz réactifs. De plus la réaction électrochimique étant exothermique, un système de refroidissement est nécessaire dans la plupart des cas. Enfin l'intégration de la pile dans un système complet est souvent réalisée dans un système hybride comportant par exemple des batteries.

Mais il serait peu judicieux de considérer la pile seulement comme une simple boîte noire, un simple générateur de tension. Les phénomènes de transport de matière et d'énergie au sein du cœur de pile sont multiples. Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface des nano-particules de catalyseur et de l'électrolyte, le tout relié à des agglomérats de carbone. Les deux électrodes sont séparées par une membrane conductrice de proton. Les électrodes et la membrane, pour fonctionner avec un bon rendement doivent répondre à des contraintes, en termes de température, d'humidité, de pression.

Pour favoriser la distribution des gaz réactifs et l'évacuation de l'eau produite au niveau des électrodes, des couches de diffusion sont utilisées.

L'ensemble que constituent les électrodes avec la membrane, les couches de diffusion, couplé avec des plaques bipolaires constituées des canaux de distribution des gaz, s'appelle une cellule élémentaire. Pour obtenir un niveau de puissance suffisant, les cellules élémentaires sont assemblées en pile.

La durabilité de la pile est un facteur important à prendre en compte. De nombreux mécanismes de dégradation électrochimiques, mécaniques, chimiques ou thermiques diminuent les performances de la pile en cours de fonctionnement et peuvent aboutir à l'arrêt de la pile. Ces dégradations sont accélérées dans certaines conditions de fonctionnement particulières.

La pile à combustible est au final un système multi-physiques et multi-échelles qui comporte de très nombreuses interactions entre les auxiliaires du système et la pile ayant une influence à la fois en termes de performance et de durabilité.

Cette étude aborde la problématique des interactions de certains auxiliaires du système sur la pile, et plus particulièrement sur les conditions locales du cœur de pile. L'impact sur la durabilité de la pile est également traité. Ce travail a été focalisé sur deux interactions notables, que sont l'impact d'un appauvrissement en oxygène sur la pile, suite à un défaut compresseur, et l'impact des oscillations de courant haute fréquence sur le cœur de pile, qui sont causées par le convertisseur DC/DC connecté en sortie de pile. Ces deux études sur les performances et la durabilité sont réalisées par une approche théorique, expérimentale et numérique.

La première partie définit la pile PEMFC et son système. Les interactions entre les différents groupes et la pile sont identifiés. Le caractère multi-physiques et multi-échelles de la pile est mis en avant ainsi que le caractère évolutif des performances en cours de fonctionnement.

La responsabilité du système sur les performances de la pile et sa durabilité est mise en évidence. Deux axes sont définis pour la suite de l'étude. Le premier correspond aux interactions entre le compresseur et la pile et plus spécifiquement l'impact sur les performances et la durabilité de la pile d'un appauvrissement en oxygène au niveau du cœur de pile. Le second traite des interactions du convertisseur DC/DC sur la pile et plus particulièrement de l'impact des oscillations de courant haute fréquence sur le vieillissement de la pile.

La seconde partie se focalise sur les différents outils utilisés dans le cadre de cette étude. En particulier un modèle 2D d'une pile est amélioré en prenant en compte un meilleur maillage. Ce modèle développé est un outil très puissant pour comprendre et expliquer les effets de certaines perturbations sur le cœur de pile.

De plus les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude pour caractériser la pile sont introduites. En particulier, une méthode de mesure de la densité de courant de l'électrode est expliquée. Celle-ci est basée sur la mesure du champ magnétique créée par le courant de la pile.

La troisième partie aborde la problématique d'un appauvrissement en oxygène sur la pile. L'étude traite du problème des faibles et des sous stœchiométries en oxygène d'un point de vue théorique, expérimental et numérique. Les tests expérimentaux sont dédiés d'une part à l'étude sur les performances de la pile et d'autre part à l'impact sur les conditions locales du cœur de pile en appauvrissement en oxygène (en particulier la mesure de la densité de courant). De plus deux tests de vieillissement traitent de l'impact sur la durabilité en sous stœchiométrie. Les résultats numériques liés au modèle développé dans le chapitre 2 complètent à chaque fois les observations.

La quatrième partie traite de l'interaction de la pile avec le convertisseur DC/DC. Deux tests de vieillissement longue durée sont effectués : un test de référence et un test avec des oscillations de courant haute fréquence représentatif des convertisseurs élévateurs. Les conséquences sur les dégradations irréversibles et réversibles sont en partie expliquées. Enfin, une étude numérique complète cette étude.

Finalement des recommandations sur certains groupes ou auxiliaires de la pile seront données ainsi que sur des stratégies de fonctionnement.

CHAPITRE 2

DU SYSTÈME AU CŒUR DE PILE

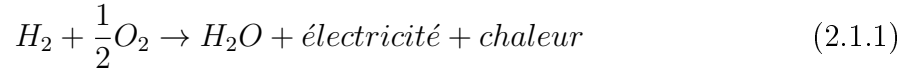
Le vecteur énergétique hydrogène fait partie des solutions viables pour diminuer la consommation d'énergies fossiles. Les piles à combustibles (PaC) permettent de valoriser l'énergie contenue dans les molécules de di-hydrogène en présentant des rendements très intéressants en particulier pour les applications automobiles et stationnaires. L'hydrogène peut être produit par électrolyse (électrolyseur alcalin ou à membrane) à partir de sources d'énergies renouvelables (solaire, biomasse, éolien) ou nucléaire ou à partir du reformage de certains hydrocarbures (gaz naturel) (Holladay et al. 2009). Aujourd'hui il existe différentes classes de PaC variant selon la nature de l'électrolyte, du gaz réactif, du catalyseur et de la température de fonctionnement¹. Les différentes classes de PaC et leur large gamme de puissance variant de quelques Watts à plusieurs méga Watts leurs permettent d'être potentiellement présentes dans de très nombreuses applications. Notons en particulier les applications concernant les appareils portables (téléphone, ordinateur), les applications automobiles et les applications stationnaires (avec ou sans valorisation de la chaleur dissipée).

Dans notre étude, nous nous intéressons uniquement aux PaC de type PEMFC (*P*roton *E*xchange *M*embrane *F*uel *C*ell) à membrane échangeuse de protons basse température (température de fonctionnement $< 100^{\circ}\text{C}$). Cette technologie de PaC est aujourd'hui celle retenue en particulier pour les applications liées au transport de faibles et moyennes puissances.

2.1 Définition d'une pile à combustible PEMFC

Une pile à combustible de type PEMFC est un convertisseur électrochimique basse température utilisant comme carburant de l'hydrogène. Il convertit de l'énergie chimique en énergie électrique, en chaleur et en eau selon la réaction globale (2.1.1).

1. Il existe différentes classifications des PaC qui diffèrent essentiellement par la nature de leur électrolyte, de la température de fonctionnement et du gaz carburant (Kirubakaran et al. 2009).



Les deux demi-réactions électrochimiques globales sont l'oxydation de l'hydrogène (HOR²) (2.1.2) et la réduction de l'oxygène (ORR³) (2.1.3).



Deux électrodes (anode pour l'HOR et cathode pour l'ORR) sont séparées par un électrolyte solide (membrane) conducteur de proton. Les gaz réactifs (hydrogène et oxygène) sont acheminés en permanence jusqu'aux sites catalytiques où ont lieu les réactions d'oxydo-réduction.

La variation d'énergie réversible globale de la réaction 2.1.1 s'exprime en fonction de l'énergie libre de Gibbs à la pression standard

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.1.4)$$

avec ΔH^0 la variation d'enthalpie, T la température et ΔS^0 la variation d'entropie. L'enthalpie correspond à l'énergie chimique contenue dans la réaction 2.1.1 et la variation d'entropie correspond à l'énergie libérée sous forme de chaleur. L'énergie libre de Gibbs correspond donc à l'énergie chimique théorique maximale convertible en énergie électrique. La tension théorique réversible à la température et pression standard est définie par :

$$E_{rev}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (2.1.5)$$

avec n le nombre d'électrons échangés dans la réaction 2.1.1 (2 électrons) et F la constante de Faraday⁴. L'entropie étant dépendante de la pression et de la température (la variation de l'enthalpie dans la gamme de température et de pression d'une PEMFC est négligeable), l'expression de la tension réversible en fonction des pressions partielles des gaz réactifs et de la température est donné ci dessous par (Poirot-Crouvezier 2000) :

$$E_{rev} = E_{rev}^0 + \frac{\Delta S}{nF} (T - T_0) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{P_0} \left(\frac{P_{O_2}}{P_0} \right)^{1/2} \right) \quad (2.1.6)$$

avec R la constante des gaz parfaits⁵, T_0 et P_0 la température et pression standard⁶ et P_{H_2} et P_{O_2} les pressions partielles d'hydrogène et d'oxygène. La tension réversible est

2. **Hydrogen Oxidation Reaction**

3. **Oxygen Reduction Reaction**

4. $F = 96485 \text{ C}$

5. $R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

6. $T_0 = 298 \text{ K}$ et $P_0 = 101325 \text{ Pa}$.

donc égale dans les conditions standard à $E_{rev} = 1.23 V$ pour une production d'eau sous forme liquide et de $E_{rev} = 1.18 V$ pour une production d'eau sous forme vapeur⁷.

En réalité les demi-réactions 2.1.2 et 2.1.3 ne sont pas réversibles. Il existe un déséquilibre thermodynamique à l'interface dû aux transferts de charges (énergie d'activation). Le potentiel des réactions de réduction et d'oxydation dépend des vitesses des réactions élémentaires qui sont fonctions de la concentration des réactifs à l'interface, du potentiel à l'interface et de constantes cinétiques dépendantes de la structure atomique du catalyseur (Franco 2005).

En plus des pertes irréversibles d'activation, il existe des chutes de tension ohmiques et des pertes dues à une limite de diffusion et noyage à forte densité de courant (Mann et al. 2006). La tension globale d'une cellule ainsi que sa densité de puissance attendue sont représentées (Fig.2.1.1). La tension nominale se situe aux alentours de $0.7 V$ pour une densité de courant comprise entre 0.5 et $0.8 A.cm^{-2}$. La densité de puissance associée se situe entre 0.3 et $0.5 W.cm^{-2}$.

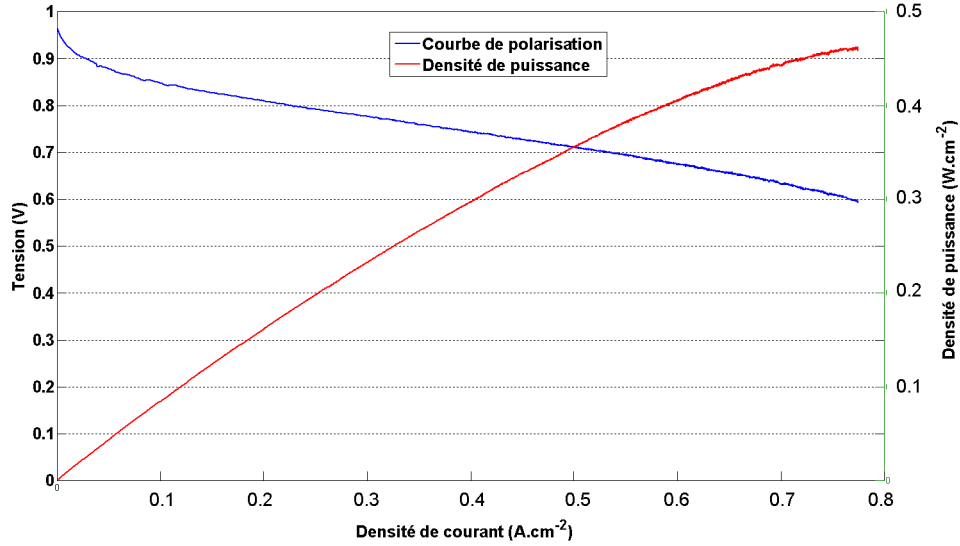


Figure 2.1.1 – exemple d'une courbe de polarisation d'une PEMFC et de sa densité de puissance associée

Le rendement total de la réaction 2.1.1 est défini comme le rapport de l'énergie utile (énergie de Gibbs) sur l'énergie chimique totale soit l'enthalpie ΔH (2.1.7)

$$\eta_{idéal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (2.1.7)$$

7. Les entropies et enthalpies de la réaction 2.1.1 sont différentes suivant que le produit de la réaction (H_2O) est produit sous forme liquide ou vapeur. On parlera de **P**ouvoir de **C**ombustion **S**upérieur (PCS) (ou **H**igh **H**eating **V**alue (HHV)) pour l'eau sous forme vapeur et de **P**ouvoir **C**alorifique **I**nférieur (PCI) (ou **L**ow **H**eating **V**alue (LHV)) pour l'eau sous forme liquide. Généralement le PCI est utilisé même lorsque la température de fonctionnement est inférieure à $100^\circ C$ et permet alors de ne pas compter la condensation de l'eau vapeur dans le bilan énergétique total.

Dans les conditions standard de température et de pression, le rendement idéal est de 83%. En réalité le rendement réel d'une PaC est inférieur à 60% à cause de l'irréversibilité des réactions électrochimiques liée aux différentes pertes (activation, ohmique, diffusion). De plus il faut prendre en compte dans le rendement le coût énergétique du système. Au total le rendement d'un système complet d'une PEMFC est compris entre 30 et 50% (ce rendement est supérieur à 60% dans le cas d'un système avec valorisation de la chaleur produite (cogénération) (Chu et al. 2008, Pilatowsky et al. 2007).

2.2 Du cœur de pile au système

Un système PEMFC est un système multi-échelles allant de l'échelle nano (nano-particules de catalyseurs), en passant par les échelles micro et meso (transport de matière dans les couches actives, membrane et couche de diffusion) jusqu'à l'échelle macro du stack et du système.

2.2.1 Le cœur de pile

Le cœur de pile (ou AME (**A**ssemblage **M**embrane **É**lectrode)) comporte les deux électrodes et la membrane (Fig. 2.2.1 réalisée par MEB-FEG⁸). C'est le siège des réactions électrochimiques.

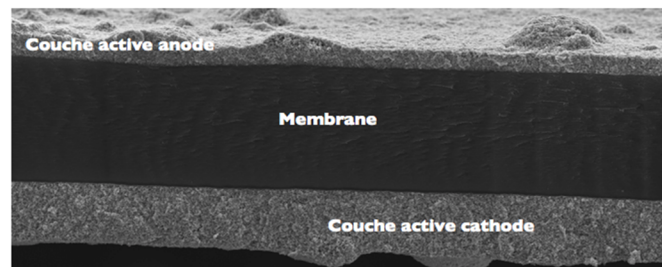


Figure 2.2.1 – cœur de pile (membrane et couche active anodique et cathodique). Photos prise par MEB-FEG par ultramicrotomie au CEA

2.2.1.1 La couche active

La couche active (anode ou cathode) est la zone où se déroule les réactions électrochimiques sur un catalyseur. Le catalyseur est pour la plupart des systèmes commercialisés du platine. Néanmoins son coût élevé (Yang 2009) et sa sensibilité à certains polluants (Garcia et al. 2008) nécessitent de trouver un catalyseur alternatif. De nombreuses études portent sur des catalyseurs bi ou tri métalliques (Gasteiger et al. 2005, Franco et al. 2008b) (alliage de platine avec du cobalt ou du nickel par exemple) ou sur l'élaboration de substrat à base de nano-tubes de carbone ou de fullerènes. Dans le cadre de cette étude, le catalyseur sera exclusivement des nano-particules de platine de 2 à 5 nm de diamètre.

8. Microscope Électronique à Balayage à émission de champ (**F**ield **E**mission **G**un)

L'épaisseur de la couche active à l'anode est généralement inférieure à celle de la cathode (le taux de chargement en platine est deux à quatre fois inférieur à l'anode par rapport à la cathode). Les électrodes sont composées d'un support carbone⁹ (conductivité électronique), des nano particules de catalyseurs (sites actifs des réactions électrochimiques) sur le carbone et d'un ionomère (conductivité protonique) imprégné autour (le plus souvent du Nafion) (Fig. 2.2.2). Le tout forme un réseau poreux permettant aux gaz réactifs d'arriver sur les sites actifs et également d'évacuer l'eau produite.

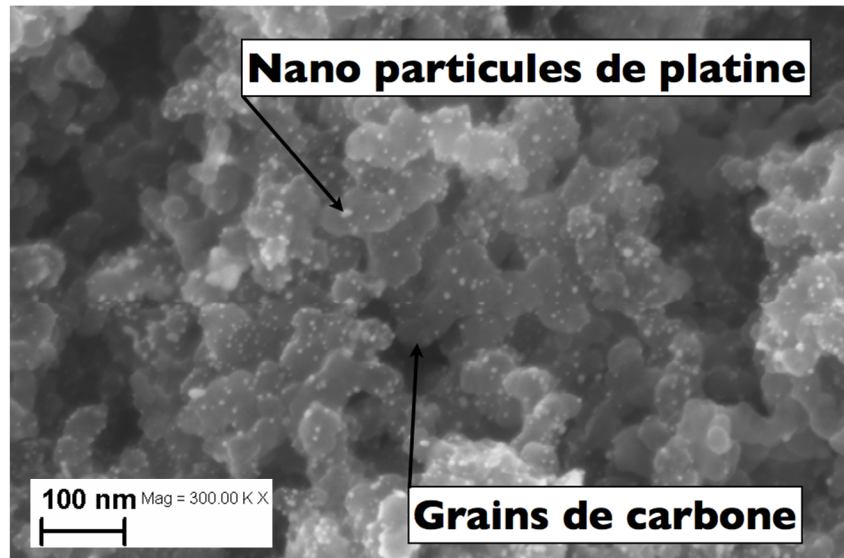


Figure 2.2.2 – structure de la couche active des électrodes (au MEB-FEG par cryo-fracto) : agglomérats de grains de carbone avec les nano-particules de platine sur leurs surfaces. Le Nafion imprégné autour de cette structure n'est pas visible

2.2.1.2 La membrane

L'électrolyte d'une PEMFC est en général un polymère perfluoré conducteur de protons (Fig. 2.2.3). Les propriétés de la membrane doivent être les suivantes :

- conductivité électronique nulle mais très forte conductivité protonique
- bonne stabilité mécanique (sous contraintes et sous des températures inférieure à 100°C)
- non perméabilité aux gaz
- coût de fabrication faible

La membrane présentant les meilleures performances/durabilité est actuellement le Nafion¹⁰ (très bonne stabilité chimique et une conductivité ionique élevée lorsque la membrane est bien hydratée). Le gonflement de la membrane en fonction de la teneur

9. Le support carbone est composé de graphite à haute surface développée (de 100 à $1500\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) de type Vulcan XC-72 ou Black Pearls 2000. Le carbone formé consiste en des particules de 50 nm de diamètre environ formant des agglomérats d'environ 250 nm (Ball et al. 2007).

10. le Nafion est une marque déposée par DuPont de Nemours, USA

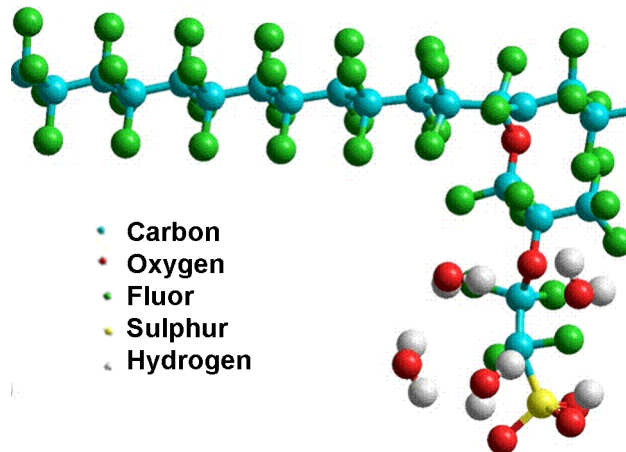


Figure 2.2.3 – structure moléculaire du Nafion

en eau est le facteur déterminant le rapport performance/durabilité de celle-ci (Perrin 2006).

2.2.2 La cellule élémentaire

Une cellule élémentaire est composée d'un AME, des éventuelles couches de diffusion (ou GDL (**G**az **D**iffuse **L**ayer)) et des **P**laques **B**ipolaires¹¹ (PB) (Fig. 2.2.4).

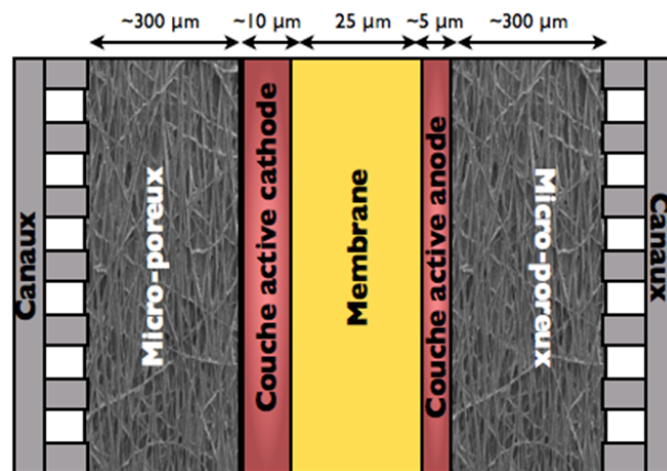


Figure 2.2.4 – structure d'une cellule élémentaire. Des couches de diffusion sont superposées sur les électrodes et prises entre les canaux de distribution des gaz réactifs

¹¹. les plaques bipolaires ont comme rôle l'alimentation et l'évacuation des gaz à travers un réseau de canaux ainsi que l'évacuation de l'eau et de la chaleur produite

2.2.2.1 Les couches de diffusion

Des couches de diffusion sont généralement disposées sur les couches actives des deux électrodes. Elles servent à homogénéiser la distribution des gaz sur les couches actives. Généralement les GDL sont composées de fibres de carbones imprégnées de PTFE pour les rendre hydrophobes. Une couche micro-poreuse peut être rajoutée entre la GDL et la couche active pour améliorer la diffusion des gaz réactifs (Cindrella et al. 2009, Najjari et al. 2008, Qi and Kaufman 2002) (Fig. 2.2.5). Les GDL idéales devraient avoir les propriétés suivantes :

- très bonne diffusion des gaz dans une épaisseur faible
- diffusion de la vapeur d'eau
- conductivité électrique
- conductivité thermique
- résistance mécanique (due à l'architecture dent/canal des plaques bipolaires)
- résistance à la corrosion
- évacuation de l'eau liquide

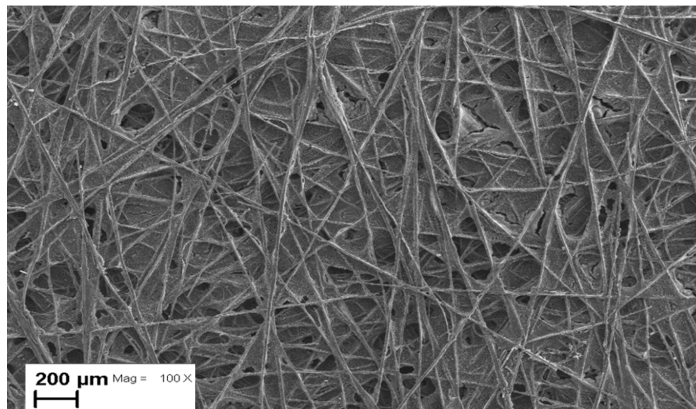


Figure 2.2.5 – Couche de diffusion au MEB-FEG. Les fibres de carbone recouvertes de PTFE forment un réseau micro-poreux

De ce fait un compromis doit être trouvé entre le caractère hydrophobe et hydrophile des micro-pores pour permettre une bonne évacuation de l'eau produite (pour éviter les noyages de l'AME) et également une bonne diffusion de la vapeur d'eau (pour éviter l'assèchement de la membrane et du ionomère imprégné). De plus la conductivité électrique doit être excellente. En effet tout le courant passe par la GDL ; les pertes joules doivent être minimales. De nombreuses études portent sur l'optimisation des propriétés des GDL ainsi que sur leurs caractéristiques (perméabilité, conductivité, caractère hydrophobe ou hydrophile). Le rôle de la GDL est pour l'instant indispensable pour obtenir des puissances élevées.

2.2.2.2 Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires ont un impact très important dans la performance globale du stack et également sur la durée de vie des AME (Mehta and Cooper 2003, Antoni et al.

2007). Elles doivent acheminer et évacuer les gaz réactifs ainsi que l'eau le long des canaux et avoir une très bonne conductivité électrique¹² et thermique. De plus les plaques bipolaires doivent assurer le rôle de refroidissement (suivant les technologies, soit directement par convection (forcée ou non), soit par passage d'un liquide de refroidissement). La compacité du stack (volumique et massique) est très dépendante du matériau choisi pour les plaques bipolaires.

Le graphite est souvent utilisé pour des PaC de faibles puissances ou des prototypes, l'usinage des canaux étant facile. Néanmoins ce matériau n'est pas envisageable pour respecter les objectifs de densité volumique et massique d'un stack et de coût de production pour une industrialisation à grande échelle. Les PB peuvent donc être fabriquées en métal embouti (faible coût de production) ou à partir de matériaux composite¹³ (Mehta and Cooper 2003). Les compacités massiques et volumiques sont améliorées, en particulier pour l'industrie automobile. Par contre des problèmes de corrosion et de résistance de contact apparaissent pour les PB métalliques. Un dépôt protecteur doit généralement être réalisé sur la surface des PB (Mehta and Cooper 2003).

Un autre avantage d'utiliser des PB en métal embouti est la géométrie des canaux sur l'autre face¹⁴. En effet en superposant une PB anodique et cathodique, les canaux de l'autre face des PB permettent le passage d'un liquide caloporteur pour le circuit de refroidissement (Fig. 2.2.6).

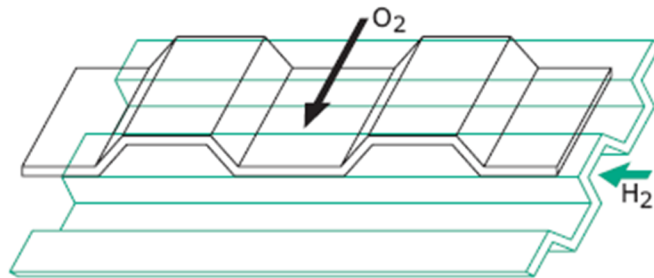


Figure 2.2.6 – vue en coupe des plaques bipolaires cathodique (haut) et anodique (bas). Entre les deux les canaux du circuit de refroidissement [Sources : Antoni et al. 2007]

2.2.3 Le stack

Le stack est l'assemblage de plusieurs cellules élémentaires (Fig. 2.2.7). La tension d'une cellule étant inférieure à 1 V, il est nécessaire de mettre en série électriquement des cellules pour obtenir une tension suffisamment élevée pour l'application souhaitée. Les contraintes liées au stack sont une distribution et évacuation homogène des gaz réactifs et de l'eau produite (via les clarinettes) sur toutes les cellules et une régulation

12. Une résistance de contact trop importante entre les cellules et les plaques bipolaires fait chuter considérablement la tension globale.

13. La fabrication en matériaux composites peut soit être à base de métal soit à base de carbone.

14. Le dessin des canaux anodiques et cathodiques sont différents. En effet les débits massiques entre l'anode et la cathode n'étant pas les mêmes, les pertes de charges dues en partie aux canaux dans les plaques bipolaires devant être équivalente, la géométrie doit donc être différente.

de température homogène. Le stack doit donc être dimensionné pour éviter les effets de bord (Kim et al. 2005) (une attention particulière doit être faite sur les cellules des extrémités qui peuvent avoir des contraintes thermiques et fluidiques¹⁵ différentes que celles du milieu du stack).

Le stack seul ne peut pas fonctionner. Il a besoin d'un système complet pour acheminer, conditionner et évacuer les gaz, la chaleur et l'électricité produite.

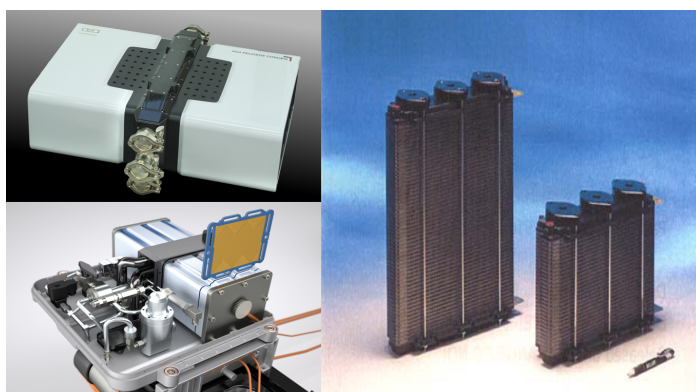


Figure 2.2.7 – exemples de stacks PEMFC : à gauche la PaC Genepac et son système développé par le CEA et PSA, à droite des stacks modulaires de la société Ballard

2.2.4 Le système

Une PaC a besoin de nombreux auxiliaires pour fonctionner à haut rendement (Buchi 2003, Pischinger et al. 2006). Les gaz réactifs doivent être conditionnés (température, pression, hygrométrie) à l'entrée et en sortie (recirculation de l'hydrogène, récupération de l'eau). De plus le stack doit être maintenu à une température donnée ($< 100^{\circ}\text{C}$ pour les PEMFC). Le système (PaC + auxiliaires) doit également répondre aux contraintes de son application (dynamique de la réponse électrique, environnement extérieur).

Dans notre étude nous définissons un système PEMFC pour des piles de puissance supérieure à 100 W ¹⁶. Les limites du système sont celles définies par SAE¹⁷. Il comprend (Fig. 2.2.8) :

- le groupe gestion de l'hydrogène
- le groupe gestion de l'air
- le groupe gestion thermique
- le groupe gestion électrique
- la supervision (contrôle commande)

Le système étudié ne comprend pas :

15. La distribution en parallèle des gaz réactifs dans toutes les cellules doit être le plus homogène possible ainsi que les pertes de charges associées. Des différences peuvent être observées sur les dernières cellules (appauvrissement des gaz réactifs) et les premières (moins bonne évacuation de l'eau).

16. Pour des puissances faibles, le système est minimal. Le refroidissement et l'alimentation côté cathode se font par convection avec l'air ambiant.

17. Society of Automotive Engineers

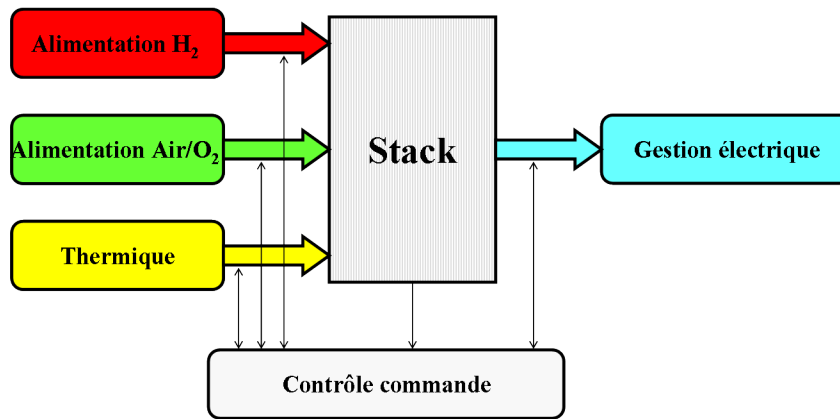


Figure 2.2.8 – différents groupes d'un système

- le stockage de l'hydrogène
- les éléments de stockage d'énergie électrique (batteries, super-capacités)
- l'onduleur de sortie
- la cogénération (valorisation de la chaleur produite en énergie)

2.2.4.1 Le groupe gestion de l'hydrogène

L'hydrogène est le carburant de la pile. Il peut se stocker sous forme gazeuse (Ananthachar and Duffy 2005) (bouteille sous pression), sous forme liquide (conservation dans des réservoirs à une température de 20 K) et sous forme solide (hydrures métalliques (absorption) ou nano-tubes de carbone (adsorption)). La réaction d'oxydation de l'hydrogène n'est pas limitante dans la réaction globale d'oxydo-réduction (le chargement en platine est plus faible côté anodique que cathodique). Les objectifs du groupe gestion de l'hydrogène sont :

- réguler en pression ou en débit l'hydrogène dans la pile
- conditionner en température et hygrométrie le gaz en entrée
- gérer les effluents d'hydrogène en sortie (purge ou recirculation du gaz en entrée de pile)

Il existe deux méthodes principales pour alimenter en hydrogène l'anode, avec ou sans recirculation de l'hydrogène. Pour les faibles puissances, de nombreux systèmes sont alimentés en dead-end (pas de recirculation) (Buchi 2003, Zhang et al. 2007). Le circuit d'alimentation est juste composé d'une vanne d'entrée et de sortie. Seul l'hydrogène nécessaire pour satisfaire la demande en courant est fourni à l'anode. La vanne de sortie sert à contrôler la pression anodique. Par contre des purges anodiques sont nécessaires pour éviter l'accumulation d'eau liquide et prévenir du phénomène de stratification¹⁸. La fréquence de ces purges dépend de la stratégie adoptée (purge à intervalle régulier ou

18. La stratification est un phénomène d'accumulation de l'azote à l'anode. L'azote contenu dans l'air traverse par perméation la membrane (gradient de concentration entre l'anode et la cathode) et s'accumule à l'anode (pas de circulation de gaz à l'anode). Un appauvrissement en hydrogène sur les sites catalytiques apparaît et entraîne une chute de performance de la pile. Ce phénomène est réversible.

purge lorsque la chute de tension est trop importante (Philipps et al. 2006). Elles sont responsables d'une diminution du rendement global (perte d'hydrogène lors des purges).

Pour pouvoir travailler à des stœchiométries plus importantes (entre 1.2 et 1.5) et à fort débit en conservant un fort rendement (sans purge), il faut une boucle retour de circulation de l'hydrogène. Cette recirculation s'effectue soit à l'aide d'une pompe (système actif) soit à l'aide d'un éjecteur (Kim et al. 2007) (système passif).

L'hydrogène présentant des débits plus faibles que l'air, le conditionnement en température et hygrométrie est plus facile que pour la cathode. De plus l'humidification à l'entrée de l'anode de l'hydrogène n'est pas systématique. Néanmoins les problèmes de sécurité liés à l'hydrogène nécessitent des précautions supplémentaires (capteurs d'hydrogène, normes de sécurité spécifiques (Rosyd et al. 2007)).

2.2.4.2 Le groupe gestion de l'air

Le rendement total du système est très dépendant de ce groupe surtout quand l'oxygène fourni à la pile est issu de l'air ambiant (Bao et al. 2006a). Il est également responsable d'une grande partie des nuisances (sonores, vibratoires). Pour les puissances supérieures à 1 kW, un compresseur est nécessaire en entrée de cathode. Les fonctions principales du groupe air sont :

- réguler en débit ou en pression l'air (l'oxygène) dans la pile
- conditionner en température et en hygrométrie l'air en entrée
- gérer l'eau en sortie (en vue de l'humidification en entrée du gaz)

Les contraintes principales du groupe air sont les suivantes :

- nécessité de travailler à des débits élevés (21 % d'oxygène dans l'air)
- l'ORR à la cathode est la réaction limitante
- gestion d'eau délicate (humidification nécessaire de l'air en entrée et évacuation de l'eau produite à la cathode)
- régulation du système compliquée (asservissement du compresseur couplé aux contraintes de la dynamique du système)

Deux auxiliaires sont particulièrement importants dans le groupe air : le compresseur et l'humidificateur.

Le compresseur :

Il existe différentes technologies de compresseurs¹⁹. Les plus utilisés pour les applications PEMFC sont les compresseurs à double vis, à spirales ("*scroll*"), à bec ("*claw*") ou les turbo-compresseurs (Tab. 2.2.1) (Report 2002). La plage de fonctionnement des compresseurs doit être comprise entre 1 et 4 bars pour des débits d'environ $0.85 \text{ g.s}^{-1}.\text{kW}^{-1}$ pour une stœchiométrie air d'environ 1.5.

Il existe également des couplages compresseur/turbine pour récupérer une partie de l'énergie massique contenue dans les gaz d'échappement en sortie cathodique (Kovacevic et al. 2006).

19. Il existe deux familles qui sont les compresseurs à compression interne ou externe





Modèle de compresseur	Avantages	Inconvénients	Schéma
Ventilateur, Turbo compresseur	Coût faible Peu de maintenance	Plage de fonctionnement limitée Rendement faible	
Compresseur <i>root</i> ou <i>claw</i>	Pas de frottement (système sans huile) Bon rendement	Nuisances sonores Coût élevé	
Compresseur double vis	Haut rendement Pression et débit élevé	Coût élevé	
Compresseur <i>scroll</i>	Haut rendement Fiable et robuste	Coût élevé (usinage) Ondulations de pression	

Table 2.2.1 – différents modèles de compresseur pour application PEMFC [Source www.busch.fr]

L'humidificateur :

L'humidification de l'air en entrée de la cathode est nécessaire à cause du fort débit pour éviter un assèchement de la membrane et favoriser les échanges ioniques dans la couche active. Les différentes méthodes d'humidification sont les suivantes :

- l'air passe dans un humidificateur qui est alimenté en eau par l'eau produite à la cathode et récupérée via un séparateur et un condenseur (méthode qui procure un taux d'humidité relative élevé, une bonne durabilité, mais un encombrement relatif). Ce système est plus adapté aux applications stationnaires.
- l'air sortant humide circule directement dans l'humidificateur qui échange la vapeur d'eau avec les gaz secs en entrée (système évapo-condenseur). Cette méthode est la plus utilisée, spécialement pour les applications automobiles, du fait de la compacité des composants mis en jeu.
- l'eau liquide est directement injectée dans le compresseur à l'aide d'une pompe supplémentaire (Dietrich et al. 2003). L'air sort ainsi directement humidifié avec une hygrométrie contrôlée. On utilise ainsi directement la chaleur produite par le compresseur (ce système présente néanmoins des inconvénients comme la tenue à la corrosion du compresseur). Cette technologie n'est pas encore mûre.

Les différents systèmes d'humidificateurs sont soit passifs (humidificateurs à membrane) soit actifs (roue enthalpique) (Glises et al. 2005).

2.2.4.3 Le groupe gestion thermique

La PaC étant un système thermodynamique complexe, les différents auxiliaires du groupe gestion thermique doivent être dimensionnés correctement pour obtenir un rendement optimal (Vaudrey 2009)

La réaction 2.1.1 étant exothermique, il faut évacuer la chaleur produite. La température du stack doit donc être régulée à une température donnée (entre 50°C et 80°C le plus souvent) ainsi que la température des gaz réactifs en entrée de pile (les gaz réactifs en entrée de pile doivent être maintenus à une température voisine de la température du stack pour éviter toute condensation de vapeur d'eau). Garantir l'homogénéité de la température du cœur de pile est essentielle pour avoir une répartition de densité de courant le long de la plaque bipolaire la plus homogène possible et éviter de se retrouver dans des situations dégradantes pour l'AME (Kandlikar and Lu 2009).

Les différents systèmes de refroidissement dépendent de la puissance de la PaC et de la compacité souhaitée (Bao et al. 2006b). Les différentes topologies de refroidissement sont :

- par convection naturelle avec l'air ambiant (puissance $< 100\text{ W}$)
- par convection forcée à l'aide de ventilateurs (les plaques bipolaires peuvent comporter des ailettes)
- par circulation d'un fluide caloporteur dans les plaques bipolaires couplé à un échangeur (auxiliaire pompe nécessaire)

Pour les systèmes complexes de puissances élevées, il faut également refroidir certains auxiliaires (pompes, moteurs, convertisseurs).

A noter que pour valoriser une partie de la chaleur perdue, des systèmes de cogénération sont développés (Hubert et al. 2006, Chu et al. 2008).

2.2.4.4 Le groupe gestion électrique

La PaC est vue par la charge comme un générateur de tension non idéal. La tension en sortie de pile est continue et est dépendante du courant demandé mais aussi de la température, des pressions partielles des gaz réactifs, de l'hygrométrie, des stœchiométries et de l'état de vieillissement de la pile. Un convertisseur statique DC/DC (continu-continu) en sortie de la pile permet de garantir une tension stable sur le bus continu de sortie (Fontes 2005).

Les convertisseurs sont généralement des élévateurs de tension (convertisseur Boost) pour convenir à des applications de fortes puissances (Corbo et al. 2008). Suivant l'architecture du système et de la stratégie opératoire le bus continu est relié à des éléments de stockage d'énergie électrique (batteries, supercapacités) et à d'autres convertisseurs (DC/DC et DC/AC) (Thounthong and Davat 2010).

2.2.4.5 La supervision

Pour une application supérieure à 1 kW, le système PEMFC comprend de nombreux auxiliaires actifs. Le stack devant être régulé en température, hygrométrie, pression et les débits gaz adaptés au courant demandé, l'asservissement de la pile et de son système est délicat. En particulier pour obtenir le rendement maximum avec une durée de vie maximale, les contraintes sur la pile sont importantes et sont évolutives en fonction du vieillissement du cœur de pile.

Les caractéristiques principales de la supervision sont :

- **Groupe gestion de l'hydrogène** : dans le cas d'un stockage de H_2 sous pression, il suffit de réguler la pression d'entrée, et de contrôler la vanne de purge ainsi que le système de recirculation. Sinon, il est nécessaire de coupler le système de stockage au système PaC et de gérer leurs interactions thermiques et hydrauliques.
- **Groupe gestion de l'air** : il faut asservir la vitesse de rotation du moteur du compresseur pour asservir le flux d'air proportionnellement au courant demandé à la pile. Un contrôle des vannes doit être couplé pour contrôler la pression cathodique. De plus, la gestion de l'hygrométrie doit être contrôlée selon le système adopté (passif ou actif).
- **Groupe gestion thermique** : la régulation de la température du stack ainsi que des gaz en entrée et également des auxiliaires de puissance doit être supervisée par le contrôle de la pompe de circulation du liquide de refroidissement et des ventilateurs associés au radiateur.
- **Groupe gestion électrique** : il faut gérer le couplage entre la puissance délivrée par la pile et celle délivrée par les auxiliaires de puissance (batteries ou/et super-capacités), c'est-à-dire prendre en compte les instants des pics de puissance où les auxiliaires de puissance vont se décharger, et les moments de freinage où ils vont se recharger.

Un facteur important à prendre en compte dans la dynamique du contrôle est la diversité des constantes de temps qui s'appliquent à la PaC (constantes de temps fluidique, thermique et électrochimique différentes). Le temps de réponse de la pile est limité par les contraintes sur le débit des gaz, la pression anodique et cathodique, la température et la gestion hydrique. Le superviseur doit s'assurer en permanence que les conditions opératoires de ces paramètres soient optimales.

Le contrôle commande du système doit pouvoir être fiable et robuste (les auxiliaires créent beaucoup de perturbations lors des phases transitoires et de défauts, mais également certaines perturbations existent même en régime nominal) et doit s'adapter à l'état de dégradation du cœur de pile. C'est pourquoi des méthodes non intrusives de diagnostic doivent être intégrées pour avoir un contrôle commande évolutif (Hissel et al. 2004).

2.2.5 Conclusions

Le système complet d'un groupe PEMFC pour des puissances supérieures à 1 kW est complexe. Quatre groupes principaux (hors supervision) sont définis ainsi que leurs fonctions principales. Les différentes interactions entre les groupes du système et le stack ainsi que les interactions entre les groupes entre eux sont résumés figure 2.2.9, avec FSA ²⁰ et FSC ²¹ respectivement le facteur de stœchiométrie à l'anode ou la cathode, HR_A et HR_C l'hygrométrie relative à l'anode et à la cathode, P_i les pressions partielles ou totales, F_i les débits molaires des gaz réactifs, T_i les températures, U_{stack} et I_{stack} la tension et courant du stack et U_{bus} , I_{bus} et P_{charge} respectivement la tension et le courant bus et la puissance demandée par la charge.

20. Facteur de Stœchiométrie à l'Anode

21. Facteur de Stœchiométrie à la Cathode

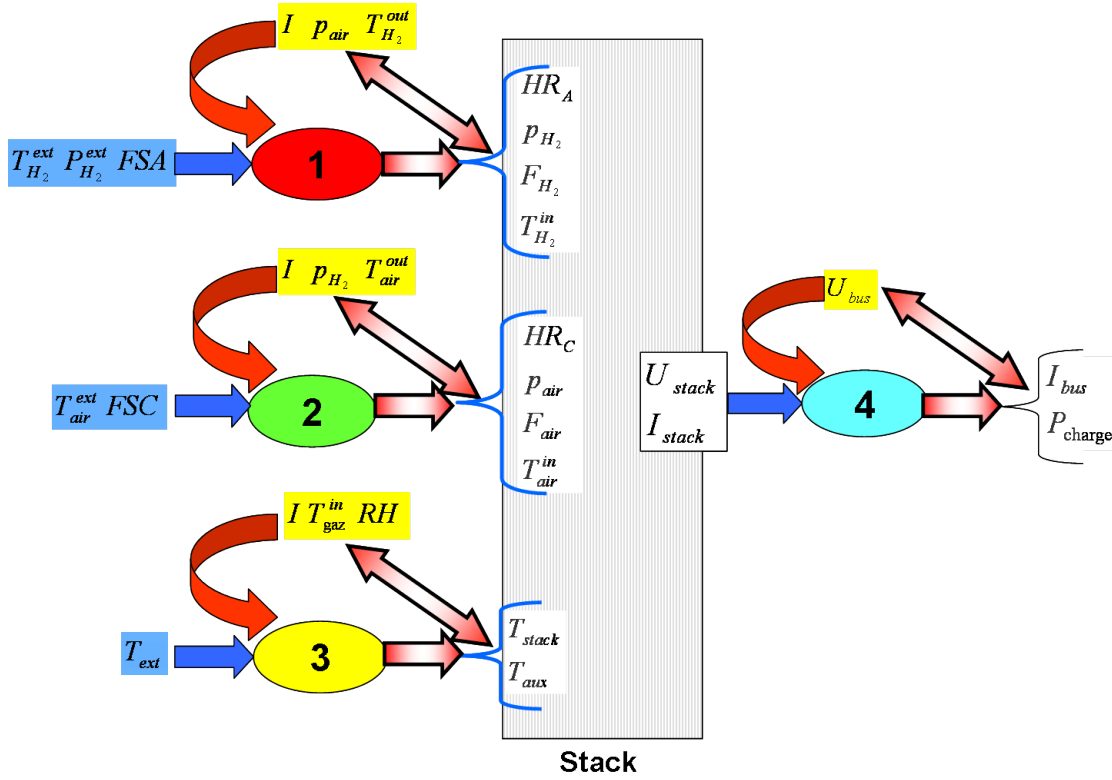


Figure 2.2.9 – interactions entre les différents paramètres de chaque groupe avec le stack

On distingue pour chaque groupe les contraintes extérieures (températures extérieures, facteur de stoechiométrie), les contraintes internes et les couplages principaux qui existent entre les groupes. Les couplages directs principaux entre les groupes sont :

- pression anodique \Leftrightarrow pression cathodique
- puissance charge \Leftrightarrow débit des gaz
- puissance stack \Leftrightarrow régulation de la température
- température stack \Leftrightarrow hygrométrie

Par contre, il existe des couplages indirects causés par des perturbations liées au système. Ainsi un bouchon d'eau créé dans les canaux à la cathode va provoquer une augmentation de la pression cathodique et donc avoir une influence également sur la pression anodique. C'est pourquoi l'étude des interactions entre les différents groupes du système pendant les phases transitoires est nécessaire pour améliorer le rendement, augmenter la durabilité de la pile, caractériser les auxiliaires du système (compresseur, vannes, pompes, radiateurs, etc) et optimiser le contrôle commande.

2.3 Performance et durabilité : quel compromis ?

Malgré son attractivité comme vecteur énergétique propre, la filière PaC doit répondre à des contraintes industrielles fortes (énergie massique et volumique, coût, robustesse,

durée de vie, sécurité) pour pouvoir être commercialisée à grande échelle. Le compromis entre performance et durée de vie est un défi avec le facteur coût comme arbitre.

2.3.1 Performances et Road map des PEMFCs

2.3.1.1 Performances d'une PaC et d'un système

En 2010, les meilleures performances annoncées sur des systèmes PEMFC réels sont les suivantes (Tab : 2.3.1). Les durées de vie annoncées atteignent plus de 7000 *h* pour des piles en cyclage automobile (DOE) voire 26000 *h* en continu (Cleghorn et al. 2006).

Système industrialisé	Application	Performances
Stack 130 <i>kW</i> Nissan	Automobile	1.9 <i>kW/L</i> et 1.5 <i>kW/kg</i>
Stack 100 <i>kW</i> Honda	Automobile	1.9 <i>kW/L</i> et 1.5 <i>kW/kg</i>
Helion	Stationnaire	Groupe de secours de 80 <i>kW</i>
Axane	Stationnaire	Groupe électrogène de 2.5 <i>kW</i>

Table 2.3.1 – exemples de performances obtenues par des industriels de systèmes complets PEMFC

2.3.1.2 Coût du système

Le coût d'un générateur PEMFC de 80 kW pour une production estimée de 500 000 unités à 108 \$/kW par an peut être décomposée en différenciant le stack du système (Fig. 2.3.1) [USDOE, 2005].

Le système représente 33 % du coût total et le groupe moto compresseur (groupe air) représente plus d'un tiers du coût du système. Il est donc indispensable de travailler en co-conception (améliorer en même temps le système et le stack) dans l'amélioration d'un générateur PEMFC.

2.3.1.3 Objectifs pour l'industrialisation des PEMFCs

Les objectifs globaux des grandes institutions mondiales²² pour une industrialisation à grande échelle de la technologie PEMFC sont résumés dans le tableau 2.3.2

Le marché des applications portables est le premier marché porteur pour une commercialisation à grande échelle de la filière PEMFC ainsi que pour les systèmes de cogénération (électricité-chaleur pour les habitations). Le marché automobile reste estimé à une perspective de 5 ans par les professionnels, en particulier pour les USA, le Canada et l'Allemagne. La mise en place d'une infrastructure de distribution de l'hydrogène est

22. DOE (U.S. Department of Energy), NEDO (Japanese New Energy and Industrial Technology Development Organization), HFP (European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform) (DOE, Ned, HFP)

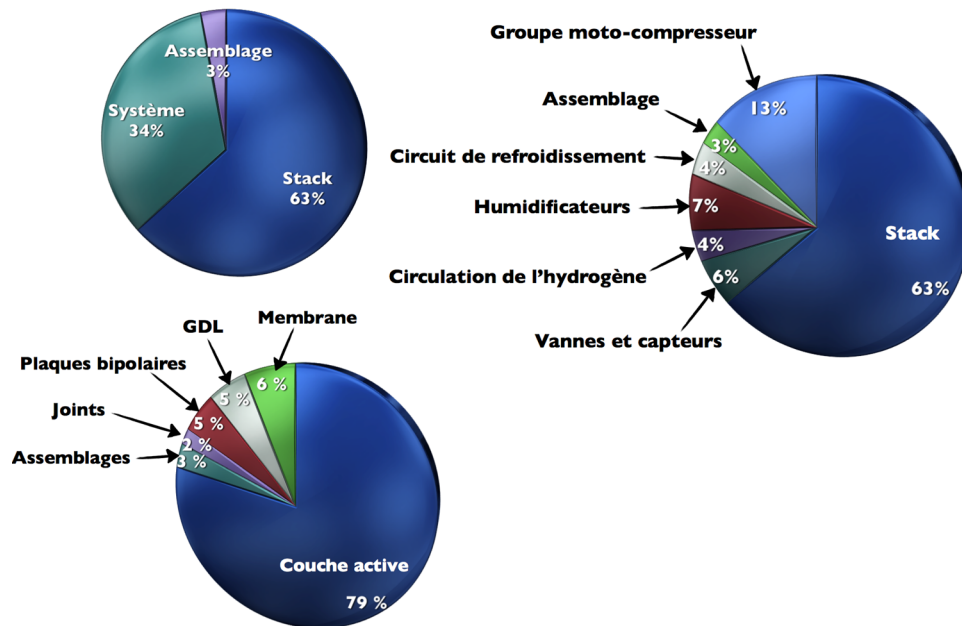


Figure 2.3.1 – répartition des coûts d'un générateur PEMFC de 80 kW, d'une cellule élémentaire en 2005

préalable à l'apparition de ce marché (la Californie (Dunwoody 2010) ou le Canada par exemple mettent en place des expériences à grandes échelles sur la distribution d'hydrogène et la mise en service de véhicules fonctionnant avec une PaC).

Par contre certains acteurs mettent en cause le non sens d'une économie hydrogène dans les transports (Bossel 2006) en privilégiant un stockage de l'énergie électrique dans des accumulateurs. Néanmoins, en 2010, les principaux constructeurs automobiles travaillent en parallèle sur les deux technologies en privilégiant un mixte énergétique.

2.3.1.4 Conclusions

Les objectifs d'industrialisation grande échelle de la filière PEMFC sont dépendants de deux facteurs principaux que sont le coût et la durée de vie. Pour le réduire le facteur coût, des ruptures technologiques sur les matériaux des AME doivent être réalisées, mais des progrès sur le rendement du système (auxiliaires dédiés à la technologie PEMFC) et des stratégies de fonctionnement adaptées (pour réduire les dégradations du stack et augmenter le rendement total) sont également nécessaires.

2.3.2 Améliorations de la durabilité des AME

Pour améliorer la durabilité des AME sans diminuer la performance globale, les principaux efforts portent sur (Schmittinger and Vahidi 2008) :

- la maîtrise de la gestion d'eau par l'amélioration des GDL, de la micro-structure de la couche active et également par les stratégies opératoires
- la robustesse de la membrane et sa tenue mécanique thermique et chimique

	DOE (DOE)	NEDO (Ned)	HFP (HFP)
Transport	7000 heures Coût entre 30 et 40 \$/kW Démarrage à -30°C Tolérance aux polluants Cyclage (chute de performance $<5\%$ en fin de vie)	Température de fonctionnement $>100^{\circ}\text{C}$ 1000 h en 2010 3000 h en 2015 5000 h en 2020 Cyclage (chute de performance $<10\%$ en fin de vie)	5000 heures automobiles 10 000 heures autobus Marché de masse 2020 Pour 2015, rendement $> 40\%$, coût < 100 €/kW,
Stationnaire	Durée de vie de 50 000 heures Coût entre 300 et 1000 \$/kW Fiabilité et disponibilité Cogénération	Durée de vie de 10 ans (90 000 heures) en cogénération	Commercialisation de CHP (Combined Heat and Power) de puissance $>1\text{GW}$

Table 2.3.2 – road map des 3 principaux investigateurs sur la recherche et le développement des PEMFC à l’horizon 2015-2020 (Borup and Meyers 2007)

- le catalyseur et plus particulièrement sur les mécanismes de perte de surface active
- le support carbone et sa tenue à la corrosion
- la tolérance du catalyseur aux polluants

Les différents mécanismes physico-chimiques de l’AME étant très fortement couplés entre eux, il est très difficile d’améliorer spécifiquement un point en ne modifiant qu’un seul paramètre. Il faut donc être capable d’identifier et de caractériser les différents mécanismes de dégradation du cœur de pile.

2.3.3 Dégradations d’un stack

La chute des performances au cours du fonctionnement est causée par des mécanismes de dégradations sur le stack et plus particulièrement sur le cœur de pile.

Nous distinguons dans notre étude les dégradations réversibles et les dégradations irréversibles du cœur de pile. En effet, les chutes de performances observées durant l’utilisation de la pile peuvent être en partie réversibles. Des cycles régénératifs sont d’ailleurs utilisés pour prolonger la durée de vie de la pile. Au chapitre 5, une étude plus complète est proposée sur les dégradations réversibles et irréversibles.

2.3.3.1 Mécanismes de dégradations réversibles

La chute de performance de la pile peut être réversible (Kundu et al. 2008). Lors d’un fonctionnement d’une PEMFC dans des conditions statiques, il est observé une chute du potentiel qui est en partie réversible. Les dégradations réversibles sont les suivantes :

- appauvrissement des sites réactifs à cause d'un mauvais drainage de l'eau liquide dans le cœur de pile
- augmentation de la résistance protonique de la membrane (mauvaise hygrométrie)
- stratification de l'azote à l'anode
- pollution réversible (monoxyde de carbone)

Dans les deux premiers cas, des cycles régénératifs peuvent être appliqués. En effet une augmentation du courant ou un passage à l'OCV ou une variation de l'hygrométrie et de la température ainsi que des variations contrôlées de pression entre l'anode et la cathode peuvent améliorer la gestion de l'eau. Par contre, ils doivent être appliqués régulièrement à une fréquence importante pour éviter de se retrouver dans des conditions cette fois-ci irréversibles. Un contrôle diagnostique en temps réel de la PaC est nécessaire pour pouvoir appliquer les bonnes stratégies opératoires. Dans le cas de la stratification de l'azote à l'anode (qui ne concerne que les cas sans recirculation de l'hydrogène), une purge régulière et optimale est appliquée. Concernant la pollution au monoxyde de carbone à l'anode²³, l'adsorption du CO sur les sites actifs du platine peut être réversible en augmentant la tension anodique (apparition d'oscillations de tension anodique (Franco et al. 2009)) ou en présence à très faibles concentrations d'oxygène à l'anode.

2.3.3.2 Mécanismes de dégradations irréversibles

Les dégradations irréversibles sont dues à des pertes de matière ou à des changements de structure de la couche active, de la membrane ou des plaques bipolaires (Yousfi-Steiner et al. 2009). Les mécanismes de dégradations principaux sont les suivants

- **pour la couche active** : corrosion du support carbone (donc agglomération des grains de platine), dissolution/recristallisation du platine dans la membrane, maturation d'Ostwald²⁴, dissolution du Nafion imprégné.
- **pour la membrane** : dégradation chimique, pollution par des ions métalliques, diminution de l'épaisseur de la membrane, contraintes mécaniques, formation de micro-trous
- **pour la GDL** : perte d'hydrophobicité
- **pour les plaques bipolaires en métal** : oxydation du métal

Les conséquences principales sont :

- une diminution de la surface active de platine
- une augmentation des résistances de contact et de transfert
- une perte de diffusion des gaz réactifs et de l'évacuation de l'eau produite
- une rupture de la membrane

Généralement ces mécanismes sont en partie couplés entre eux. La corrosion du support carbone va favoriser l'agglomération de particules de platine et faire diminuer la

23. le monoxyde de carbone peut être présent à de faibles quantités dans l'hydrogène qui a été produit par reformage.

24. la maturation d'Ostwald est un mécanisme électrochimique de dissolution des ions platines des petites nano-particules de platine et de migration de ces ions sur les nano-particules plus grandes, liée à la minimisation de l'énergie de surface. Il n'y a pas de perte de matière mais une diminution de la surface active de platine (Franco and Tembely 2007).

conductivité électronique de la couche active. Une augmentation de la perméation de la membrane va augmenter la présence d'oxygène à l'anode, ce qui favorisera la corrosion du support carbone à la cathode.

2.3.4 Conclusions

Les densités de puissance massiques et volumiques des systèmes PaC sont acceptables pour les applications automobiles et portables. La durée de vie en stationnaire ou en cycles des mono-cellules atteignent les objectifs des cahiers des charges en test en laboratoire. Par contre baisser les coûts en gardant le même niveau de performance et de durabilité sur un stack dans un système intégré réel reste un challenge. Les mécanismes de dégradations sont aujourd'hui bien identifiés et définis, mais le couplage des différents mécanismes entre eux, leurs impacts sur la structure même de l'AME et la cause de ces mécanismes ne sont pas encore totalement compris. De plus, comme une baisse du coût des PEMFC passera d'une part par une modification des matériaux utilisés, mais également par une optimisation complète du système, il est indispensable de bien comprendre les interactions entre le système et le cœur de pile et plus particulièrement les conséquences sur les mécanismes de dégradations. A noter que les mécanismes de vieillissement à l'échelle du stack doivent être étudiés et ne pas uniquement se concentrer sur les mono-cellules.

2.4 Interactions pile/système : influences des différents groupes du système sur la pile

Une analyse fonctionnelle (Annexe A) du système complet PEMFC a été réalisée sur les 4 groupes définis précédemment, suivant différents modes d'utilisation (mode nominal, mode ralenti ou basse puissance, mode démarrage, mode arrêt (procédure d'arrêt optimal du système en mettant en œuvre les actions prévues) et mode pic de puissance).

Cette étude a permis de mettre en évidence les différentes interactions entre d'une part les différents groupes du système, mais également celles entre les contraintes extérieures, la pile et les différents groupes. De plus ces couplages sont différents suivant le mode d'utilisation.

En partant de cette analyse, la suite de l'étude va porter sur la compréhension de certaines interactions générant des contraintes particulières sur le stack et plus particulièrement sur les conditions locales du cœur de pile.

2.4.1 Interactions pile/groupe gestion de l'hydrogène

La gestion et le conditionnement de l'hydrogène sont moins limitant que ceux de l'oxygène. Tout d'abord l'HOR est une réaction beaucoup plus rapide que celle de l'ORR. La quantité de platine à l'anode est deux à quatre fois inférieure à celle de la cathode. De plus les débits de gaz étant plus faibles (pour des stœchiométrie respectivement de 1.5 et 2 pour l'anode et la cathode, le débit volumique d'air est environ 3 fois plus important que le débit volumique d'hydrogène) il n'est pas toujours nécessaire d'humidifier le gaz (hydrogène) en entrée (il y a moins de risque d'assèchement). Enfin, dans de très

nombreux systèmes, l'hydrogène est stocké sous forme gazeuse sous pression. Dans cette configuration, un simple détendeur couplé à une vanne de contre pression en sortie anodique permet d'asservir directement le circuit anodique à la pression souhaitée sans ajout d'auxiliaires actifs²⁵. Pour un stockage sous forme d'hydrures métalliques, la libération des molécules d'hydrogène se réalise grâce à une gestion adaptée de la température.

Les principaux couplages pile/groupe gestion de l'hydrogène concernent, suivant la stratégie adoptée, les interactions liées aux purges dans le mode dead-end, ou les interactions liées à la recirculation de l'hydrogène.

2.4.1.1 Stratégies du mode dead-end

La fréquence des purges du mode dead-end est fonction de la stratégie adoptée. On peut soit attendre que la tension de cellule passe en dessous d'un seuil défini, soit définir des purges à une fréquence donnée. Les pertes de rendement (évacuation d'hydrogène vers l'extérieur) pour chaque purge doivent être minimales.

2.4.1.2 Stratégies de recirculation de l'hydrogène

Pour pouvoir fonctionner à des stœchiométries supérieures à 1 (meilleure dynamique lors des transitoires) avec une perte de rendement minimal (réduction du débit d'échappement vers l'extérieur de l'hydrogène en sortie de pile) la recirculation de l'hydrogène est nécessaire. L'utilisation d'une pompe diminue le rendement système (élément actif). Il est souvent préféré un système de recirculation passif à l'aide d'éjecteurs. Néanmoins la plage d'utilisation de l'éjecteur est limitée. Certains travaux préconisent l'utilisation de plusieurs éjecteurs en parallèle pour augmenter la plage d'utilisation (Kim et al. 2007). Ces systèmes sont mieux adaptés aux applications transports qui demandent une large gamme de fonctionnement. Dans tous les cas de figures, la stratégie retenue doit bien sûr avoir le meilleur rendement possible, mais surtout éviter de se trouver en sous stœchiométrie.

Les conséquences de se trouver en appauvrissement d'hydrogène (FS²⁶) (lors des phases de cyclages démarrage/arrêt, ou lors des pics de puissance) sont bien connues. En particulier il a été démontré que la présence d'oxygène à de très faibles quantités à l'anode favorise la présence d'un courant inverse (l'oxygène est réduit à l'anode) et accélère la corrosion du support carbone à la cathode (oxydation) (Franco and Gerard 2008, Franco et al. 2008a, Baumgartner et al. 2008, 2006). L'ORR à l'anode peut donc être vu comme une "pompe" à protons.

D'autres stratégies consistent à toujours garder les mêmes conditions opératoires (pression et flux) mais à faire varier la surface de couche active utile en fonction de la puissance de la pile par des systèmes de micro-vannes (Wilkinson et al. 2007, Hensel et al. 2007). Bien que présentant une amélioration de la performance et étant une

25. Si le rendement global du système PaC n'est pas affecté par un stockage gazeux sous pression (350 ou 700 bars sont les standards), le coût énergétique n'est pas négligeable. Pour de l'hydrogène comprimé à 700 bars, le coût énergétique de compression représente 16% de l'énergie totale contenue dans l'hydrogène sous pression.

26. Fuel Starvation

approche prometteuse, le contrôle de la surface active des électrodes n'est pas encore complètement mure.

Bien que présentant moins de contraintes que l'oxygène, la gestion et le conditionnement de l'hydrogène en reste néanmoins cruciale sur le rendement énergétique global. Le coût de l'hydrogène étant élevé, il faut adopter des stratégies optimales sur la consommation du carburant.

2.4.2 Interactions pile/groupe gestion de l'air

Des études sur l'optimisation des conditions opératoires pour les applications automobiles (Konrad et al. 2003, Patterson and Darling 2006, Sun and Kolmanovsky 2005, Vahidi et al. 2005) mettent en avant le rôle clef du groupe gestion de l'air dans le rendement global du système, essentiellement à cause des contraintes du compresseur. De plus, les contraintes liées à l'humidification côté cathodique, responsable en partie d'une mauvaise gestion de l'eau, renforcent l'importance de ce groupe.

2.4.2.1 Stratégie d'humidification de l'air

L'humidification de l'air est nécessaire pour assurer une forte conductivité ionique du Nafion. Néanmoins l'évacuation de l'eau produite est également primordiale pour éviter la création de bouchon d'eau liquide dans les micro-poreux et les canaux, ce qui provoque une inhomogénéité de la distribution des gaz réactifs. Cela peut provoquer des zones en appauvrissement (OS²⁷) des gaz et une inhomogénéité de la température du cœur de pile.

Pour favoriser l'évacuation de l'eau en sortie, généralement une augmentation du débit ou des purges sont adoptées (Tajiri et al. 2008). Une autre stratégie est de provoquer des ondulations de pression (*shock-waves*) (Dietrich et al. 2003). Elles peuvent avoir un caractère bénéfique quand elles sont faibles (meilleure évacuation de l'eau liquide et limite les problèmes de bouchons d'eau qui peuvent se former dans les canaux) mais peuvent être néfastes sur la durée de vie de la pile (si les contraintes mécaniques sur la membrane sont trop sévères). De plus, des différences de pression entre l'anode et la cathode entraînent des transferts de matière important entre l'anode et la cathode des gaz réactifs (oxygène ou hydrogène); la présence d'oxygène à l'anode favorise l'apparition de potentiels mixtes et plus particulièrement favorise la corrosion du support carbone à la cathode.

2.4.2.2 Stratégies de l'alimentation de l'air

Le compresseur est un élément clef dans le rendement global du système et dans la génération de perturbations. Beaucoup d'études et de recherches portent sur son optimisation en termes de performance, fiabilité, dynamique et coût (Pischinger et al. 2006, Ahluwalia and Wang 2005, Philipps et al. 2006, Feroldi et al. 2007, Konrad et al. 2003, Tekin et al. 2006).

Outre des progrès techniques nécessaires sur le groupe moto-compresseur comme l'utilisation d'une turbine en sortie qui peut apporter potentiellement suivant le point de

27. Oxygen Starvation

fonctionnement un gain de 4% à 8% sur le rendement système (Ahluwalia et al. 2004), les stratégies d'utilisation sont encore floues (Philipps et al. 2006). Faut-il fixer une pression dans toute la gamme d'utilisation de la pile (sachant qu'en bas régime il y aura une consommation excessive du compresseur) ou réguler la pression en fonction de la puissance demandée à la pile (moins bonne réactivité dans les transitoires) ?

Pour les faibles débits, certaines stratégies consistent à conserver des débits d'entrée de gaz élevés (équivalent à une puissance nominale) et de faire passer le trop plein de gaz dans des circuits bypass qui sont récupérés en sortie de pile. Cette méthode permet de ne pas à avoir à réguler de trop faibles débits qui peuvent être un problème du point de vue des plages de fonctionnement admissibles du moto-compresseur.

D'autres études essayent simplement d'améliorer le rendement du groupe air en régulant le débit d'oxygène et la pression cathodique (Feroldi et al. 2007) ensemble à l'aide du compresseur et de la vanne de sortie. Cette solution donne de bons résultats, mais à conditions de prédire les transitoires, c'est-à-dire en sachant quand les pics de puissance vont avoir lieu.

Un autre problème qui doit rentrer en compte dans la stratégie d'architecture du groupe air est le démarrage de la PaC. En effet, soit le système est alimenté par des batteries suffisamment puissantes pour pouvoir répondre aux puissances des auxiliaires (ce qui peut représenter une part importante du système), soit le système comporte des auxiliaires de faible puissance juste pour démarrer la pile, et ensuite les auxiliaires de fonctionnement nominal prennent le relais (dans ce cas une batterie de faible puissance peut suffire à alimenter le groupe de démarrage). De plus, une charge comme le moteur électrique du compresseur génère au démarrage un pic de puissance qui peut être 3 fois plus élevé que sa puissance nominale.

Ni les stratégies de contrôle, ni le choix du compresseur ne sont donc encore réellement aboutis.

2.4.2.3 Interactions gestion d'air/gestion de l'humidification

Un compromis doit être fait entre l'hygrométrie contrôlée du gaz réactif cathodique et l'évacuation de l'eau produite à la cathode. La cathode alimentée en air possédant un débit de gaz important, l'humidification de ce dernier est nécessaire (pour ne pas assécher la membrane). La gestion thermique doit être couplée aux humidificateurs pour optimiser les échanges de chaleur.

2.4.3 Interactions pile/groupe gestion thermique

La gestion thermique de l'ensemble du système avec le stack est très complexe. Il existe de nombreuses interactions entre la valorisation de la chaleur dégagée par le stack (source de chaleur) et les auxiliaires qui doivent maintenir à une certaine température les gaz en entrée. De plus l'homogénéité de la température du cœur de pile est très importante pour ne pas se trouver dans des conditions locales défavorables.

Le choix du liquide caloporteur pour les systèmes de refroidissement doit être non conducteur²⁸. Dans le cas de l'utilisation de PB métalliques, un contrôle continu de la

28. Si le liquide refroidissement est trop conducteur (seuil de conductivité tolérable : environ

conductivité du liquide caloporteur est nécessaire et dans la plupart des applications un déioniseur doit être utilisé (la conductivité peut augmenter au cours du fonctionnement de la pile suite à une oxydation des PB ou des autres composants qui constituent le circuit de refroidissement).

La géométrie et le choix des matériaux des plaques bipolaires et des séparateurs est très importante pour évacuer au maximum la chaleur vers l'extérieur sans augmenter le poids et l'encombrement du stack (Fluckiger et al. 2007).

2.4.4 Interactions pile/groupe gestion électrique

Le convertisseur DC/DC peut être nécessaire dans certaines architectures système entre la pile et le bus continu, surtout dans les applications automobiles.

Beaucoup d'études portent sur l'amélioration des convertisseurs pour améliorer leur rendement global (Wang et al. 2009, Thounthong and Davat 2010, Kirubakaran et al. 2009, Shahin et al. 2010). Néanmoins le dimensionnement du ou des convertisseurs est fonction de l'architecture de la gestion énergétique globale retenue. En particulier le degré d'hybridation (PaC couplée avec des batteries ou/et des supercondensateurs) et la stratégie énergétique choisie vont déterminer le choix des convertisseurs.

Par contre, un convertisseur, de par sa nature, va générer des oscillations de courant à différentes fréquences. Pour les hacheurs élévateurs, la fréquence des harmoniques du courant produit est élevée, typiquement supérieure à 10 kHz (Fontes et al. 2007).

Concernant les onduleurs, ils vont générer des harmoniques de courant à des fréquences plus faible de l'ordre de 120 Hz . Le cadre de notre étude se limitant au convertisseur directement connecté à la PaC ce dernier point ne fera pas l'objet de plus de remarques²⁹.

Il existe donc une interaction directe entre la PaC et son convertisseur branché en sortie. La causalité étant courant/tension³⁰, les harmoniques de courant générés par le convertisseur vont avoir une répercussion sur la tension des cellules et également sur le vieillissement du cœur de pile. Une inductance de filtrage est parfois placée entre la PaC et le convertisseur pour diminuer l'amplitude des oscillations de courant.

2.4.5 Conclusions

Les perturbations générées par le système sont en très grande partie responsables des dégradations du stack et des AME. En effet, si le système était capable de réguler et d'alimenter de façon optimale le stack dans toutes les conditions (pas d'appauvrissement en gaz réactif, pas de création de bouchons d'eau, pas de contraintes mécaniques sur la

$20\text{ }\mu\text{S.m}^{-1}$), des courants de fuites se créent entre les plaques bipolaires. Le liquide de refroidissement se comporte dans ce cas comme un électrolyte et les PB comme des électrodes (oxydation de certaines PB, selon qu'elles deviennent anode ou cathode). Sur des stacks, la différence de potentielle entre la première cellule et la dernière peut être importante et si la conductivité du liquide caloporteur est élevé, des courants de fuites importants peuvent apparaître, provoquant une corrosion très sensible en seulement quelques heures.

²⁹. A noter les sujets traitant du couplage PaC avec l'onduleur de sortie (Choi et al. 2006, Lachaize 2004).

³⁰. Généralement on impose à la pile une certaine densité de courant. La tension stack est donc la réponse.

membrane, pas de points chauds, pas de pollution ionique), les mécanismes réactionnels de dégradation du cœur de pile seraient faibles.

Par contre, dès qu'une dynamique est appliquée à la pile (cyclage courant, cyclage en température, appauvrissement des gaz réactifs, oscillations de courant) la durée de vie diminue. Les différents mécanismes de dégradation sont donc corrolés à des mauvaises conditions locales du cœur de pile.

Les différentes interactions entre le système et le stack sont nombreuses et beaucoup d'entre elles sont indirectes. Les effets sur la performance et la durabilité de la pile ne sont pas tous compris, en particulier ceux d'auxiliaires principaux du système (compresseur, convertisseur). De plus, pour améliorer le rendement du système (les études portent en général sur l'amélioration de la PaC mais pas de son système), il faut d'abord comprendre les effets des différentes interactions sur les conditions locales du cœur de pile.

2.5 Conclusions

Cette étude préliminaire a permis de mettre en avant la responsabilité du système sur la performance globale, sur la performance du stack et sur les dégradations du cœur de pile. Elle a permis d'abord de présenter la structure d'un système pour PEMFC, de dégager les groupes et de définir un système type.

La dynamique d'un système est présentée comme un des problèmes à résoudre pour l'optimisation de celui-ci. Les points faibles sont connus et des solutions de contrôle commande sont avancées ainsi que des solutions technologiques. Néanmoins, les interactions entre les différents éléments qui composent le système et les conséquences sur le cœur de pile sont mal définies et comprises. On peut se poser les questions liées au démarrage (comment optimiser un système pour qu'il réponde aux exigences d'un démarrage sous certaines conditions en limitant l'apport des batteries), ou comment gérer les arrêts et démarrage de la pile sans détériorer sa durabilité. De même les questions sur les effets de retard des auxiliaires se posent (que se passe-t-il si le compresseur a un temps de réponse lent par rapport à un pic de puissance, comment le commander). La gestion de la température est également délicate, surtout au démarrage, ainsi que la gestion de l'eau. Bien que beaucoup d'études tentent de trouver les conditions opératoires optimales pour la pile et son système, ou proposent des stratégies nouvelles (technologiques ou de commande), l'impact des conditions opératoires, couplé aux contraintes des auxiliaires et de la structure des matériaux, sur la performance de la pile et sa durabilité n'est pas mis en avant. Le fort couplage entre tous les groupes du système doit être pris en considération pour faire une étude complète.

La deuxième influence notable du système sur la pile est d'engendrer des perturbations sur celle-ci provoquant des conditions opératoires (même très provisoirement) néfastes pour la durabilité de la pile. C'est-à-dire que la dynamique du système est la première responsable des dégradations du cœur de pile. Il faut donc comprendre les interactions sous-systèmes/pile qui ont un lien direct ou indirect avec la mise en condition opératoire néfaste, et trouver des stratégies opératoires qui limitent ces états particuliers du système, et ceci quel que soit le mode opératoire.

Dans la suite de cette étude, deux axes de recherche seront ainsi étudiés, concernant respectivement le groupe gestion de l'air et le groupe gestion électrique. Plus particulièrement les effets sur la performance et les dégradations du cœur de pile durant un appauvrissement d'oxygène (pouvant être lié à un défaut ou un retard compresseur) à la cathode seront exposés au chapitre 4. En effet nous avons montré précédemment que la dynamique de l'alimentation en oxygène était un élément crucial sur la réponse en tension de la pile. Par contre, les effets en appauvrissement en oxygène sur la durabilité de la pile ne sont pas bien compris.

Au chapitre 5 sera étudié l'impact sur la durée de vie de la PaC des oscillations de courant hautes fréquences engendrées par le convertisseur statique DC/DC. Le convertisseur étant un auxiliaire important, il faut pour améliorer son dimensionnement et en particulier réduire le cas échéant la taille des filtres, connaître le rôle exact de l'influence de ces oscillations de courant sur le cœur de pile.

Au préalable de toute étude expérimentale et théorique, un modèle complet de stack est présenté chapitre 3 ainsi que les outils expérimentaux de ces études. En effet, la pile est un système multi-physique et multi-échelles présentant un très fort couplage des différents phénomènes physico-chimiques se produisant dans le cœur de pile. Il est donc nécessaire de développer des outils numériques permettant de comprendre et expliquer les différentes interactions multi-échelles se déroulant entre le cœur de pile et le système.

En conclusion, la philosophie de cette étude repose sur le fait que, par leur caractère multi-échelles et multi-physiques, les interactions engendrées par le système sur le stack sont responsables en très grande partie des conditions locales néfastes pour le cœur de pile. Nous nous plaçons donc entre l'échelle du stack et l'échelle des conditions locales de l'AME dans le souci de faire le lien entre l'échelle du système et l'échelle micro/nano pour pouvoir apporter des éléments de réponse sur l'optimisation de certains auxiliaires du système et de son contrôle (Fig. 2.5.1).

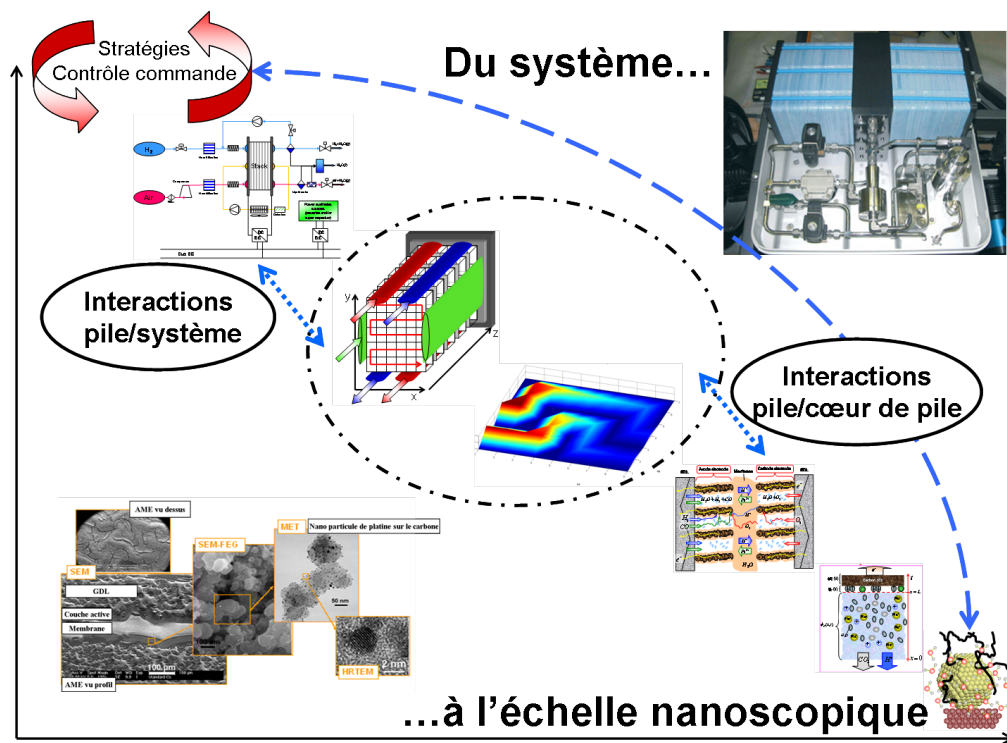


Figure 2.5.1 – Les différentes échelles d'un système complet PEMFC

CHAPITRE 3

OUTILS NUMÉRIQUES ET EXPÉRIMENTAUX DÉDIÉS

Ce chapitre présente les outils utilisés dans cette étude que sont la modélisation numérique et les techniques expérimentales dédiées. En particulier un modèle PaC possédant un maillage original est défini. Une technique de mesure de la densité de courant de la pile est également présentée ainsi que les caractérisations électrochimiques et post-mortem usuelles pour les PaC.

3.1 Introduction

Les piles PEMFC étant des générateurs électrochimiques, les phénomènes physico-chimiques en présence sont multi-échelles et multi-physiques. La compréhension des différentes interactions se produisant par exemple entre le système et le cœur de pile ne peut pas être interprétée de manière simpliste mais demande une analyse complète à l'aide d'outils spécifiques.

Les essais expérimentaux constituent la première base de données pour observer l'évolution des différents paramètres mesurables de la pile. Il existe différentes classifications des mesures :

- les mesures ex-situ directes (mesure de tension des cellules et du stack, températures de fonctionnement (entrée et sortie des gaz, liquide caloporteur du circuit de refroidissement, températures extérieures des cellules), pression d'entrée et de sortie, débits des gaz, hygrométrie relative, conductivité du liquide de refroidissement)
- les mesures ex-situ indirectes nécessitant des appareils d'acquisition spécifiques (spectrométrie, voltampérométrie)
- les mesures in-situ comme par exemple la mesure de potentiel dans la GDL en différenciant les dents des canaux, la mesure de la teneur en eau de la membrane par imagerie (Gebel et al. 2008), la mesure des températures locales (Maranzana et al. 2008), la mesure de la densité de courant (S++)

Néanmoins ces mesures ne donnent pas accès à toutes les valeurs des grandeurs au cœur de la pile et elles sont généralement délicates à mettre en œuvre, en particulier dans une approche stack/système. Elles sont complétées par des analyses post mortem.

Les essais expérimentaux sont coûteux et demandent des installations spécifiques. Il n'est économiquement pas envisageable de développer un système PaC sans avoir recours à la modélisation.

Le développement d'un modèle stack pour prendre en considération les interactions entre le système et les conditions locales du cœur de pile est donc nécessaire dans le cadre de notre étude. En particulier le modèle stack devra prendre en compte les phénomènes physiques majeurs se déroulant dans la pile (transport de matière, transfert thermiques, réponse électrochimique) de manière réaliste en faisant un compromis entre le temps de calcul et la résolution spatiale (maillage) du modèle.

3.2 Modélisation 3D du stack

3.2.1 Introduction

La modélisation est un outil incontournable pour aider à la compréhension des phénomènes physico-chimiques d'une PaC mais également pour concevoir des systèmes (dimensionnement, simulation temps réel). En outre la modélisation permet de calculer certaines grandeurs dimensionnantes non mesurables (tension de doubles couches, permittivité couche diffuse, tension de Frumkin...) ou très difficilement accessibles (différence dent/canal, production d'eau liquide localement).

Il existe de nombreux modèles de différentes topologies des PEMFC suivant les applications souhaitées. On retrouve essentiellement :

- des modèles semi-empiriques ou boîtes noires à destination du diagnostic, du contrôle commande ou du pilotage temps réel (Puk 2002, del Real et al. 2007, Golbert and Lewin 2004, Hernandez et al. 2005, Hung et al. 2008, Kunusch et al. 2008, Laffly et al. 2007, Fouquet et al. 2006).
- des modèles ab initio destinés aux calculs de la structure nanoscopique de la couche active ou des paramètres cinétiques des catalyseurs (Cheng et al. 2010)
- des modèles phénoménologiques basés en grande partie sur la physique

Ni les modèles semi-empiriques ou boîtes noires (ne permettant pas la compréhension de phénomènes), ni les modèles ab initio (comportant des hypothèses non compatibles avec une échelle stack) ne sont directement adaptés pour notre étude.

Les modèles phénoménologiques peuvent ne concerner que certaines régions de la pile (transport des gaz dans les GDL (Um and Wang 2004), transport d'eau dans la membrane (Gerteisen et al. 2009)) et demandent une résolution spatiale et temporelle de calcul importante. Ces modèles peuvent être basés sur des méthodes d'éléments finis ou de réseaux de pores. D'autres modèles sont orientés sur la compréhension des mécanismes de vieillissement se déroulant dans le cœur de pile (Franco and Gerard 2008, Franco and Tembely 2007, Franco et al. 2008b).

Enfin, pour notre étude, nous avons besoin d'un modèle stack prenant en compte les différents phénomènes physico-chimiques se déroulant dans la pile (réponse électrochi-

mique, transfert thermique, bilan de matière, diffusion des gaz dans les GDL, pertes de charges) pour faire le lien entre les conditions opératoires du système et les conséquences sur le cœur de pile de l'évolution des différents paramètres locaux (pressions partielles des gaz, température, présence d'eau liquide, courant surfacique).

De nombreux modèles 2D ou 3D sont présents dans la littérature mais soit les phénomènes pris en compte sont locaux et ne peuvent pas être intégrés dans un modèle stack complet (modélisation CFD (Rismanchi and Akbari 2008, Sahraoui et al. 2009, Um and Wang 2004, Wang and Wang 2005, Yu et al. 2009, Zamel and Li 2009), réseau de pores (Hinebaugh and Bazylak 2009)), soit les modèles stack ne prennent pas en compte assez de phénomènes.

A noter les travaux de Park et al. (Park and Choe 2008) qui ont développé un modèle stack de 20 cellules qui prend en compte les transitoires mais sans aucun maillage du cœur de pile. Mueller et al. (Mueller et al. 2007) proposent un modèle 3D d'un stack en prenant en compte les transferts thermiques mais ce modèle stack est équivalent à une cellule unique équivalente.

Des modèles dédiés aux interactions avec les auxiliaires du système sont développés, mais en faisant l'hypothèse d'une température uniforme (Serincan and Yesilyurt 2007).

Le modèle utilisé dans cette étude est issu d'un modèle stack développé depuis plus de 10 ans au CEA (Schott and Baurens 2005, Poirot-Crouvezier 2000, Gerbaux 1996). C'est un modèle physique et semi-empirique pour la réponse électrochimique qui prend en compte les phénomènes de transport à l'échelle macro et micro (mais pas nano), deux phases pour l'eau (liquide et vapeur) et les transferts thermiques.

Le modèle prend en compte (Fig. 3.2.1) :

- les cellules (membrane, couche active et GDL)
- les plaques bipolaires (canaux)
- le circuit de refroidissement
- les plaques collectrices de courant
- les plaques terminales

Le modèle est développé sous l'environnement Matlab/Simulink avec l'utilisation de S-function (code en C). Le solver utilisé est ode15s.

3.2.2 Mise en équation

La structure du modèle est basée sur les pseudo-bond graph (Dauphin-Tanguy 2000, Saisset et al. 2006)¹. Il est construit à partir de briques élémentaires qui constituent chaque maille du modèle : les C-dipha et R-dipha (prise en compte de deux phases, vapeur et liquide ; on parle alors de briques diphasiques). Ces éléments sont les briques des clarinettes, des canaux, des PB, des GDL et de la membrane (Fig. 3.2.2). Pour les

1. Le langage bond graph est un langage graphique de représentation des transferts de puissance dans un système. Il fait apparaître les relations de causalité. Le produit des variables d'effort et de flux doit être équivalent à une puissance. Pour le pseudo bond graph, le produit n'a plus une dimension d'une puissance. En effet, dans certains domaines (chimique et thermique) il est plus commode d'utiliser des variables de flux thermiques au lieu de flux d'entropie, ou de concentration au lieu de potentiel chimique.

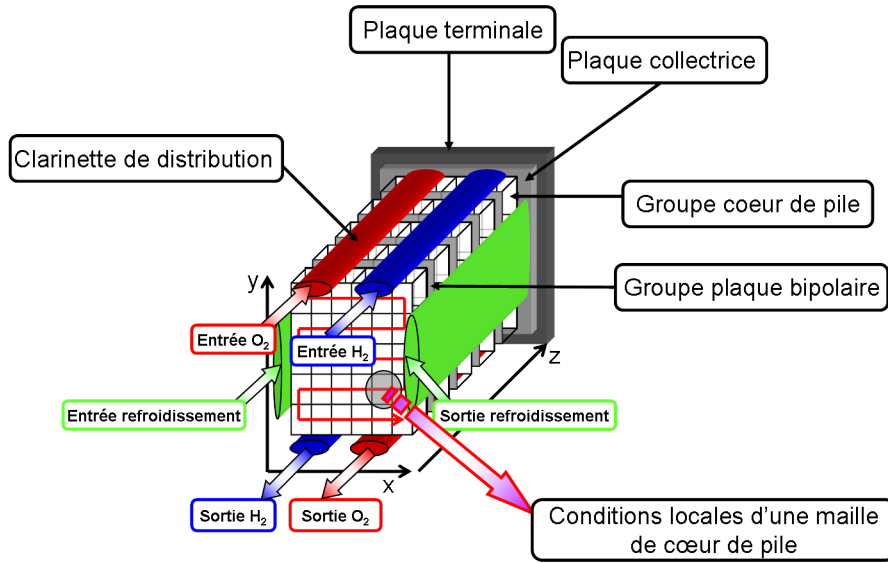


Figure 3.2.1 – structure générale du modèle stack. Prise en compte des différents éléments constituant le stack.

GDL et la membrane, d'autres mécanismes de diffusion sont pris en compte pour les R-dipha.

3.2.2.1 Le C-dipha

Le C-dipha permet de calculer les variables d'effort (pressions partielles des gaz, température, fraction molaires des gaz (concentration), répartition des phases de l'eau) en fonction des variables de flux (débits molaires et flux thermiques) (Fig. 3.2.3). Les équation de bilans de matière (Eq. 3.2.1) et de bilan d'énergie (Eq. 3.2.2) sont établies sur chaque maille :

Bilans de matière

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum F_i \quad (3.2.1)$$

où n_i est le nombre de mole de l'espèce considérées et $\sum F_i$ la somme algébrique des flux de matière entrant ou sortant de la maille.

Bilan d'énergie

$$\frac{dH}{dt} = \sum F_{H_i} + V \cdot \frac{dP}{dt} + Q \quad (3.2.2)$$

où H est l'enthalpie (Eq. 3.2.3), F_H les flux d'enthalpie entrant et sortant défini par 3.2.4, $V \frac{dP}{dt}$ la contribution de la compression adiabatique des gaz² et Q le flux de chaleur.

2. Cette contribution peut être négligée si les gradients de pression ne sont pas raides.

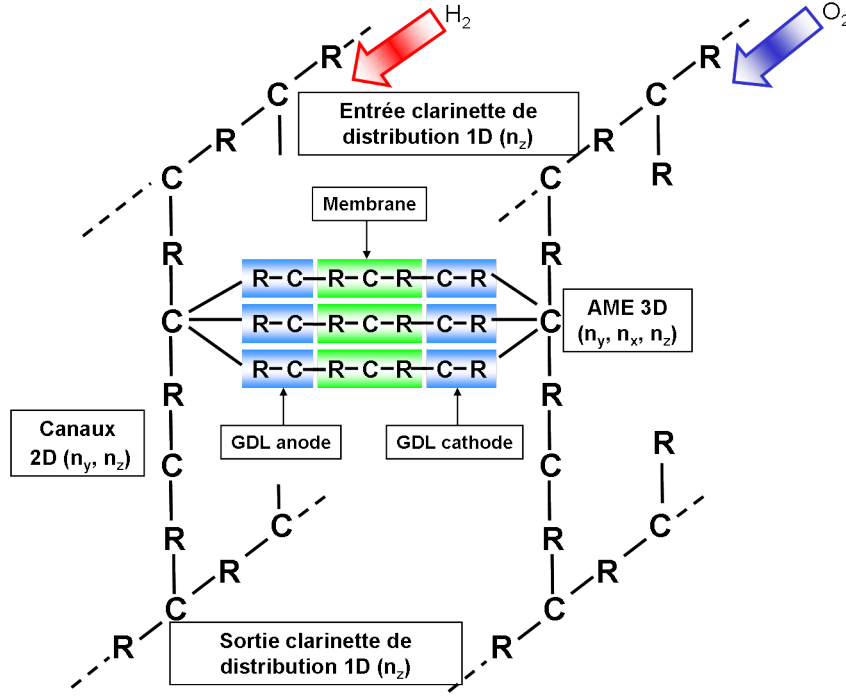


Figure 3.2.2 – représentation en éléments R et C de l'architecture globale du modèle 3D.

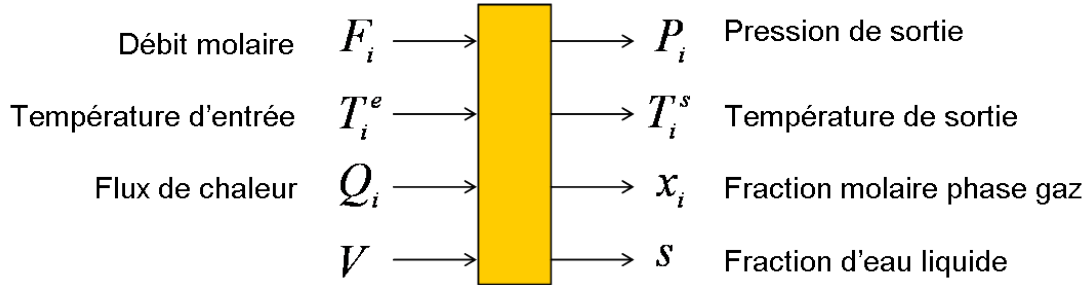


Figure 3.2.3 – entrées et sorties du C-dipha

$$H = \sum n_i C_{p_i} T \quad (3.2.3)$$

avec C_{P_i} la chaleur molaire à pression constante de l'élément.

$$F_{H_i} = F_i \cdot C_{P_i} \cdot T \quad (3.2.4)$$

Le calcul de la température peut être obtenu par la résolution d'un système de 6 équations (Eq. 3.2.5) :

$$\begin{cases} H = n_{X_2} \cdot C_{P_{X_2}} \cdot T + n_{N_2} \cdot C_{P_{N_2}} \cdot T + n_{liq} C_{P_{liq}} \cdot T + n_{vap} \cdot L_V(T) \\ P_{H_2O} = \frac{n_{H_2O} \cdot R \cdot T}{V} \\ n_{vap} = \begin{cases} \frac{P_{sat}(T) \cdot V_{gaz}}{R \cdot T} & \text{si } P_{H_2O} \geq P_{sat}(T) \\ n_{H_2O} & \text{sinon} \end{cases} \\ n_{liq} = n_{H_2O} - n_{vap} \\ V_{gaz} = V - \frac{n_{H_2O} \cdot V_{liq}}{1 - x_{liq}} \\ x_{liq} = \frac{n_{liq}}{n_{liq} + n_{vap}} \end{cases} \quad (3.2.5)$$

où les inconnues sont T , n_{liq} , n_{vap} , x_{liq} , avec L_V la chaleur latente de vaporisation de l'eau.

Le système 3.2.5 est résolu à l'aide d'une fonction numérique dédiée à la recherche de racines d'équations non linéaires. Dans notre cas la fonction *zbrent* (William 1992) est utilisée.

La pression de la phase gazeuse est ensuite calculée (Eq. 3.2.6).

$$P_{gaz} = \frac{(n_{X_2} + n_{N_2} + n_{vap}) \cdot R \cdot T}{V - n_{liq} \cdot V_{liq}} \quad (3.2.6)$$

3.2.2.2 Le R-dipha

Le R-dipha permet de calculer les variables de flux (débits molaires) en fonction des variables d'efforts (pressions partielles des gaz, température, fraction molaire des gaz, fraction d'eau liquide) (Fig. 3.2.4). La causalité du calcul des pertes de pression dans un milieu diphasique est imposée par les lois mécanistiques et ne correspondent pas à la causalité du modèle. Une loi empirique est donc utilisée pour calculer la perte de charge des différentes mailles dans les canaux et clarinettes du stack (Eq. 3.2.7 et 3.2.8) suivant les phases gaz ou liquide.

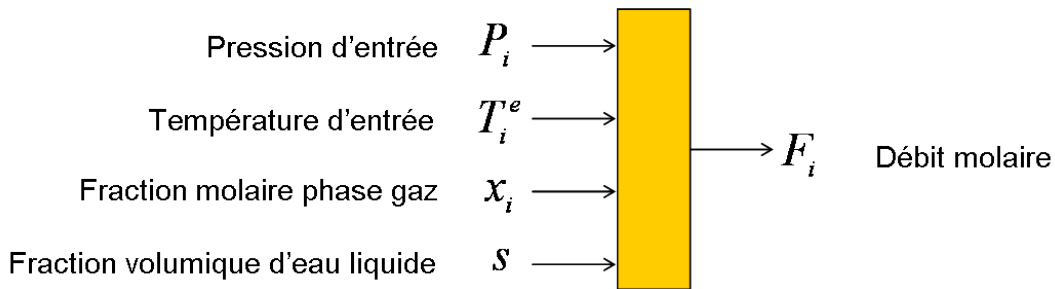


Figure 3.2.4 – entrées et sortie du R-dipha

$$q_{gaz} = \frac{A \cdot (1 - s) \cdot C q_{gaz}}{L} \Delta P_{gaz} \quad (3.2.7)$$

$$q_{liq} = \frac{A \cdot s \cdot C q_{liq}}{L} \Delta P_{liq} \quad (3.2.8)$$

avec q_i le débit volumique, Cq_i les coefficients de débits à caler sur des essais expérimentaux, A et L respectivement la section et la longueur de la maille, s la saturation (fraction volumique d'eau liquide) et ΔP_i la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la maille.

La diffusion des espèces dans les GDL (micro-poreux) et la membrane sont régies par d'autres lois.

3.2.2.3 La couche de diffusion

Le transport des différentes espèces dans la couche de diffusion est régie par les lois de l'écoulement des fluides diphasiques en milieu poreux. Ce modèle ne comporte qu'une maille dans l'épaisseur de la GDL. Le bilan de matière est effectué par un C-dipha.

Le transport de matière par diffusion et convection est régie par les lois de Stefan-Maxwell (Bird et al. 2007) (Eq. 3.2.9, 3.2.10, 3.2.11) avec 3 espèces gazeuses (gaz réactif (O_2 ou H_2), azote (N_2) et l'eau vapeur).

$$\frac{F_x}{S} = \frac{C_g^2}{\rho_g} \cdot (M_v \cdot D_{xv}^T \cdot \frac{\Delta X_v}{e} + M_n \cdot D_{xn}^T \cdot \frac{\Delta X_n}{e}) \quad (3.2.9)$$

$$\frac{F_n}{S} = \frac{C_g^2}{\rho_g} \cdot (M_v \cdot D_{nv}^T \cdot \frac{\Delta X_v}{e} + M_x \cdot D_{nx}^T \cdot \frac{\Delta X_x}{e}) \quad (3.2.10)$$

$$\frac{F_v}{S} = \frac{C_g^2}{\rho_g} \cdot (M_n \cdot D_{vn}^T \cdot \frac{\Delta X_n}{e} + M_x \cdot D_{vx}^T \cdot \frac{\Delta X_x}{e}) \quad (3.2.11)$$

avec F_i le flux molaire, ΔX_i la différence de fraction molaire entre l'entrée et la sortie de la maille, e et S l'épaisseur et la surface de la maille dans la GDL, M_i la masse molaire, C_g la concentration du gaz et ρ_g la masse volumique du gaz. Les coefficients de diffusion ternaires D_{ij}^T (Eq. 3.2.12) (trois espèces) sont obtenus à partir des coefficients de diffusion binaires effectifs D_{ij}^{eff} (Eq. 3.2.13).

$$D_{ij}^T = D_{ij}^{eff} \left[1 + \frac{x_k \left(\frac{M_k}{M_j} D_{ik} - D_{ij} \right)}{x_i D_{jk} + x_j D_{ik} + x_k D_{ij}} \right] \quad (3.2.12)$$

$$D_{ij}^{eff} = [(1 - s)\varepsilon]^{\frac{3}{2}} \cdot D_{ij} \quad (3.2.13)$$

avec ε la porosité et D_{ij} les coefficients de diffusion (Eq. 3.2.14) (Bird et al. 2007, Poirot-Crouvezier 2000)

$$\left\{ \begin{array}{l} D_{H_2O, O_2} = \frac{4.26 \cdot 10^{-6} T^{2.334}}{P} \\ D_{H_2O, H_2} = \frac{2.16 \cdot 10^{-5} T^{2.334}}{P} \\ D_{H_2O, N_2} = \frac{4.45 \cdot 10^{-6} T^{2.334}}{P} \\ D_{H_2, N_2} = \frac{2.46 \cdot 10^{-4} T^{1.823}}{P} \\ D_{O_2, N_2} = \frac{6.43 \cdot 10^{-5} T^{1.823}}{P} \end{array} \right. \quad (3.2.14)$$

3. Les coefficients de diffusion binaires doivent être modifiés par rapport à la porosité et à la tortuosité du milieu.

Les équations de transport de matière par diffusion sont complétées par les équations d'écoulement par convection (loi de Darcy) (Eq. 3.2.15 et 3.2.16).

$$\frac{F_g}{S} = \frac{K.K_{rg}(s)}{M_g.\nu_g} \cdot \frac{\Delta P_g}{e} \quad (3.2.15)$$

$$\frac{F_l}{S} = \frac{K.K_{rl}(s)}{M_l.\nu_l} \cdot \frac{\Delta P_l}{e} \quad (3.2.16)$$

avec $K_{rg}(s) = (1 - s)^3$ et $K_{rl}(s) = s^3$ les perméabilités relatives, ν_i la viscosité cinématique calculée d'après la viscosité dynamique et la densité ($\nu = \frac{\mu}{\rho}$).

L'écoulement diphasique dans les GDL peut être modélisé dans des modèles dédiés (modèles réseaux de pores, modèles CFD). En effet pour prendre en compte la structure micro-poreuse et les propriétés hydrophobes et hydrophiles de manière précise (et non avec des paramètres globaux comme notre modèle), une discrétisation 3D des DL est nécessaire.

3.2.2.4 La membrane

La membrane est constituée d'un R-C-R dans l'épaisseur, 2 mailles pour le transport de matière et une maille pour le bilan de matière (Fig. 3.2.5). Le modèle prend en compte deux processus de diffusion de l'eau que sont la diffusion et l'électro-osmose.

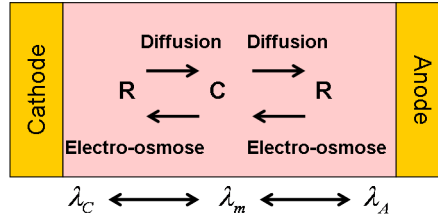


Figure 3.2.5 – schéma général du modèle de la membrane avec λ_m le chargement en eau de la membrane, λ_C et λ_A le chargement en eau à l'équilibre à l'interface avec la cathode et l'anode.

Le chargement en eau dans la membrane Nafion est donné pour des conditions de températures $>25^\circ\text{C}$ par l'équation 3.2.17 [Gerbaux, 1996].

$$\lambda = \begin{cases} 0.043 + 17.81a - 39.85a^2 + 36a^3 & \text{si } a \leq 1 \\ 14 + 1.4(a - 1) & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.2.17)$$

avec a l'activité de l'eau définie par $a = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)}$.

Au dessus de 30°C le coefficient de diffusion est donné par l'équation 3.2.18 [Poirot-Crouvezier, 2000].

$$D_\lambda = (6.707 \times 10^{-8} \lambda + 6.387 \times 10^{-7}).e^{(-\frac{2416}{T})} \quad (3.2.18)$$

• **transport de l'eau par diffusion :**

Le flux de diffusion F_i^{diff} est donné par l'équation 3.2.19

$$\frac{F_i^{\text{diff}}}{S} = \frac{\rho_{\text{sec}}}{EW} \cdot D_\lambda \left(\frac{\lambda_m + \lambda_i}{2}, \frac{T_m + T_i}{2} \right) \cdot \frac{(\lambda_m - \lambda_i)}{e_m} \quad (3.2.19)$$

avec ρ_{sec} la masse volumique de la membrane sèche, EW la masse équivalente de la membrane et e_m l'épaisseur de la membrane et l'indice i l'anode ou la cathode.

• **transport de l'eau par électro-osmose :**

Le flux d'électrosmose F_{eo} est calculé à partir du courant (Eq. 3.2.20) [Frank and Gerhart, 2004].

$$F_{eo} = \frac{a_{eo} \cdot I}{2F} \quad (3.2.20)$$

avec I le courant, F la constante de Faraday et a_{eo} le coefficient d'électro-osmose donné par l'équation 3.2.21 pour un chargement en eau $\lambda > 2$. Une correction linéaire est utilisée pour les chargement en eau inférieur jusqu'à s'annuler pour $\lambda = 1$.

$$a_{eo}(\lambda) = 1.0 + 0.028 \cdot \lambda + 0.0026 \cdot \lambda^2 \quad (3.2.21)$$

• **bilan de masse :**

Le chargement en eau de la membrane est calculé par un bilan de masse (dans l'élément C) sur l'eau (Eq. 3.2.22).

$$\lambda = \int \left(\frac{EW}{\rho_{\text{sec}}} \cdot \frac{1}{e_m \cdot S} \cdot \sum F \right) dt \quad (3.2.22)$$

avec $\sum F$ la somme algébrique des différents flux (diffusion et électro-osmose) entrant et sortant des R.

• **résistance de membrane :**

La conductivité protonique de la membrane a une influence importante sur la tension cellule totale. Elle est fonction du chargement en eau de la membrane et de la température (Eq. 3.2.23). La relation utilisée issue de mesures expérimentales est valide entre 20°C et 80°C.

$$\sigma(\lambda, T) = \sigma_{30}(\lambda) \cdot e^{-\frac{1268}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303} \right)} \quad (3.2.23)$$

avec $\sigma_{30}(\lambda)$ donné par (Eq. 3.2.24)

$$\begin{cases} \sigma_{30}(\lambda) = 10^{(0.669\lambda - 2.405)} & \text{si } \lambda < 3.858 \\ \sigma_{30}(\lambda) = 0.04375\lambda - 0.1875 & \text{sinon} \end{cases} \quad (3.2.24)$$

La résistance de la membrane pour chaque maille est donnée par (Eq. 3.2.25) :

$$R_m = R_A + R_C \quad (3.2.25)$$

avec R_i la résistance de la membrane côté anodique ou cathodique donnée par (Eq. 3.2.26) :

$$R_i = \frac{\frac{e_m}{2}}{\sigma \left(\frac{\lambda_i + \lambda_m}{2}, \frac{T_i + T_m}{2} \right)} \quad (3.2.26)$$

3.2.2.5 La réponse électrochimique

Ce modèle ne prend pas en compte de phénomènes de transport dans la couche active. Les conditions limites des GDL et de la membrane constituent le niveau appelé « cœur de pile » du modèle et sont les conditions locales de la réponse électrochimique.

La réponse électrochimique calculée pour chaque maille est basée sur une relation semi-empirique (Eq. 3.2.27) (Poirot-Crouvezier 2000, Saisset 2004).

$$U = E_{rev} + \eta_{act} - R_m I \quad (3.2.27)$$

avec E_{rev} le potentiel thermodynamique (Eq. 3.2.28) et η_{act} la surtension d'activation (Eq. 3.2.30)

$$E_{rev} = \frac{\Delta G_0}{nF} + (T - T_0) \frac{\Delta S_0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}} P_{H_2}}{P_{vap}} \right) \quad (3.2.28)$$

mis sous la forme suivante (Eq. 3.2.29)

$$E_{rev} = \alpha_1 + \alpha_2(T - T_0) + \alpha_3 T \ln \left(\frac{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}} P_{H_2}}{P_{vap}} \right) \quad (3.2.29)$$

avec $\alpha_1 = 1.4824 \text{ V}$, $\alpha_2 = -1.593 \cdot 10^{-3} \text{ V.K}^{-1}$ et $\alpha_3 = 4.3085 \cdot 10^{-5} \text{ V.K}^{-1}$.

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2 T + \beta_3 T \ln(i) + \beta_4 T \ln(P_{O_2}) + \beta_5 T \ln(P_{H_2O}) + \beta_6 T \ln(P_{H_2}) \quad (3.2.30)$$

avec les coefficients β_i qui dépendent des cinétiques de réactions (HOR et ORR). Notre modèle ne prenant pas en compte les phénomènes d'interface électrode/électrolyte, ni les phénomènes de diffusion de la double couche⁴, les coefficients β_i doivent être calés sur des essais expérimentaux (certains paramètres β_i peuvent prendre comme valeur 0 si le calage est satisfaisant). La valeur de la densité de courant i de chaque maille est corrigée en fonction du volume d'eau liquide présent dans la maille.

3.2.2.6 Les transferts thermiques

Un circuit de refroidissement est pris en compte dans le modèle⁵ pour refroidir la pile. Le circuit d'eau passe dans les PB. Un bilan et un calcul de perte de charge est réalisé sur le circuit de refroidissement.

4. A noter les différents travaux en régime transitoire du concept de double couche dans une PEMFC de Franco (Franco 2005, Franco et al. 2006, 2007)

5. En mettant un débit de refroidissement égal à zéro, le modèle peut simuler un stack avec refroidissement externe.

Le modèle prend en compte les transferts thermiques entre chaque maille du modèle et également avec l'extérieur (Fig. 3.2.6). Les bilans de chaleur (Eq. 3.2.31) sont calculés pour les PB sur chaque maille ainsi que pour le circuit de refroidissement. Les échanges thermiques (Eq. 3.2.32) sont calculés entre :

- les PB et les clarinettes de distribution
- les PB et les AME (échanges canaux/GDL)
- les PB et le circuit de refroidissement
- les PB et l'extérieur
- la conduction dans les plaques bipolaires

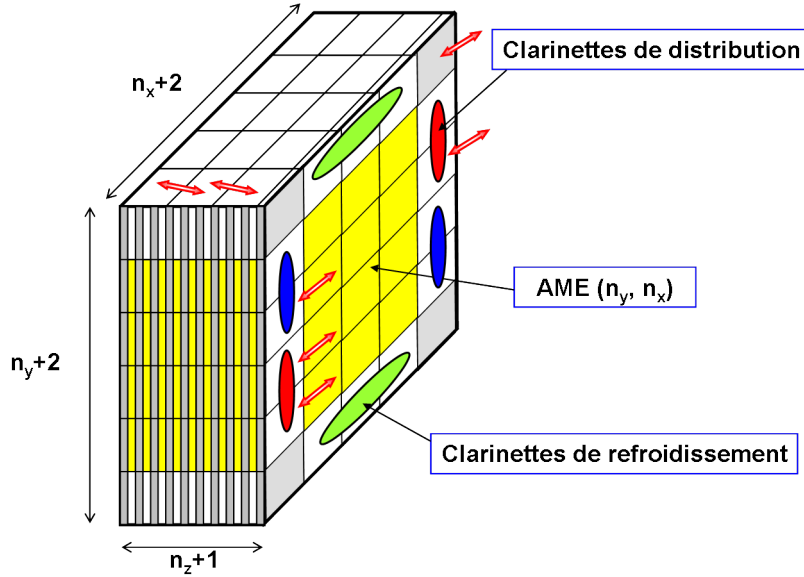


Figure 3.2.6 – différents échanges de chaleur sur le modèle 3D

$$T = \int \sum_i \frac{Q_i}{m_{cp}} dt \quad (3.2.31)$$

avec T la température, Q_i les flux de chaleur rentrant et sortant et m_{cp} la chaleur massique de l'élément.

$$Q_i = hS(T_i - T_j) \quad (3.2.32)$$

avec h le coefficient d'échange thermique, i et j les indices des deux surfaces d'échanges (paroi, fluide, extérieur,...) (Poirot-Crouvezier 2000) et S la surface de la maille.

Il faut différencier les coefficients de conduction entre les mailles selon que l'on soit dans les coins, sur les côtés, dans l'AME et suivant la nature de l'échange.

Les différentes sources de chaleur sont d'une part la chaleur dégagée par la réaction globale⁶ (Eq. 3.2.33) et la chaleur produite par effet joule dans la membrane.

6. La chaleur dégagée est calculée à partir du PCI (formation d'eau sous forme vapeur)

$$Q = S\left(\frac{\Delta H}{2F} - U\right).J = S(1.2517 - U).J \quad (3.2.33)$$

avec J la densité de courant.

3.2.2.7 Conclusion

Les équations physiques et semi-empirique de ce modèle sont celles utilisées classiquement dans des modèles stack globaux (Wang 2004). Par contre le couplage des transferts thermiques et de la fluide en diphasique avec un maillage est fortement original. En effet, les modèles stack de la littérature ont soit un maillage complet mais sans prendre en compte tous les phénomènes physiques de notre modèle soit présentent un maillage simplifié.

3.2.3 Le maillage

Pour avoir une meilleure résolution spatiale des conditions locales du cœur de pile en prenant en compte des inhomogénéités de distribution, un maillage est nécessaire. Dans ce travail, deux évolutions sur le maillage du modèle ont été effectuées :

- un maillage pseudo-3D (passage d'une cellule équivalente à un modèle stack complet)
- un maillage 2D serpentin (passage d'une maille unique dans les canaux à un maillage 2D en serpentin des canaux)

Les équations physiques ne changent pas avec le modèle 2D classique précédemment présenté. Par contre la structure du squelette du modèle est modifiée.

3.2.3.1 Passage en 3D

Le passage à un modèle prenant en compte différentes cellules du stack a nécessité des changements sur la structure et le développement de nouvelles fonctions dédiées. Le maillage 2D dans le plan (n_x , n_y) est conservé. Comme il n'est pas envisageable de prendre en compte toutes les cellules d'un stack de forte puissance, pour des raisons de temps de calcul numérique, des groupes de cellule et de PB sont formés. Ainsi est défini le nombre de cellules par groupe de cellule (n_{GC}) et le nombre de PB par groupe de PB (n_{GP}) défini par : (Eq. 3.2.34 et 3.2.35)

$$n_{GC} = \frac{n_{cell}}{n_z} \quad (3.2.34)$$

$$n_{GP} = \frac{n_{cell} + 1}{n_z + 1} \quad (3.2.35)$$

avec n_z le nombre de groupe de cellules (il y a $n_z + 1$ groupes de PB (Fig. 3.2.7)) et n_{cell} le nombre de cellules dans le stack.

La structure du modèle 3D (Fig. 3.2.2) prend en compte un maillage selon n_z des clarinettes de distribution avec une variable de flux en entrée et une variable de pression

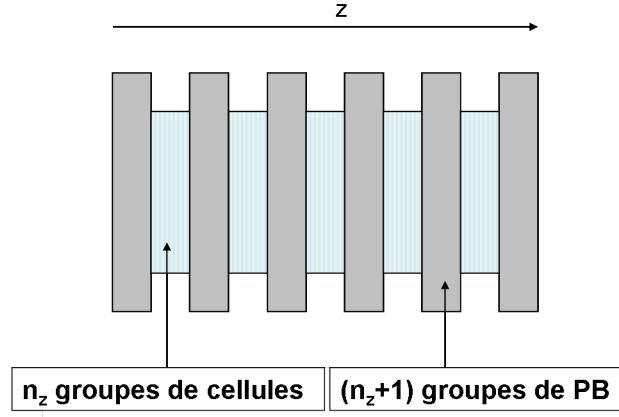


Figure 3.2.7 – structure générale du modèle 3D

en sortie. Les canaux sont des structures R-C-R selon le nombre de maille. Les C des canaux sont les conditions limites des GDL (anode et cathode).

Une conduction thermique entre les groupes de cellule a été ajoutée. Un des problèmes rencontrés a été le passage de la répartition des flux de chaleur entre les groupes de PB et les groupes de cellule. En effet dans le cas d'un modèle équivalent à une cellule, la chaleur de la cellule se répartissait équitablement entre les deux PB. Par contre dans le cas du modèle 3D, la répartition de chaleur se fait en fonction de n_{GC} et du nombre de cellule. (Fig. 3.2.8). L'hypothèse générale est que la distribution de la chaleur entre les mailles est donnée par des coefficients fixes selon le nombre de cellule et de maille en z (Eq. 3.2.36 et 3.2.37) en respectant la conservation de chaleur échangée (Eq. 3.2.38).

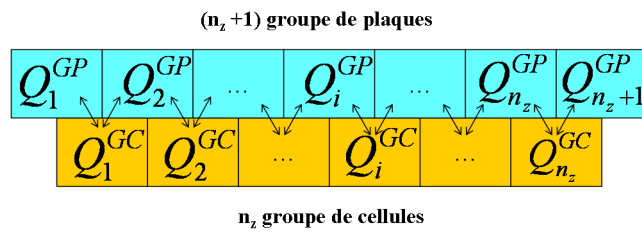


Figure 3.2.8 – échange de chaleur entre les groupes de plaques bipolaires et les groupes de cellules

$$Q_i^{GP} = \frac{Q_{i-1}^{GC}}{n_{GC}} \left(n_{GC} \times (i-1) - n_{GP} \times (i-1) + \frac{1}{2} \right) + \frac{Q_i^{GC}}{n_{GC}} \left(n_{GP} \times i - n_{GC} \times (i-1) - \frac{1}{2} \right) \quad (3.2.36)$$

$$Q_i^{GC} = \frac{Q_i^{GP}}{n_{GP}} \left(n_{GP} \times i - n_{GC} \times (i-1) - \frac{1}{2} \right) + \frac{Q_{i+1}^{GP}}{n_{GP}} \left(n_{GC} \times i - n_{GP} \times i + \frac{1}{2} \right) \quad (3.2.37)$$

$$\sum_{i=1}^{n_z} Q_i^{GC} = \sum_{i=1}^{n_z+1} Q_i^{GP} \quad (3.2.38)$$

avec Q_i^{GP} et Q_i^{GC} respectivement le flux de chaleur échangé entre les groupes de PB et les groupes de cellule et entre les groupes de cellule et les groupe de PB. Cette hypothèse n'est valable que si chaque maille échange la même quantité de chaleur mais devient approximative dans le cas d'échange de chaleur non homogène (un exemple numérique est donné dans l'annexe C).

De nombreuses autres fonctions ont dû être développées pour pouvoir faire un modèle modulaire en 3D⁷. En particulier le passage à un maillage dans les clarinettes, les canaux et les circuits de refroidissement a nécessité de redéfinir l'architecture du modèle. La structure RC des clarinettes est définie figure 3.2.9. La causalité est une variable de flux en entrée et une variable d'effort en sortie. La prise en compte des échanges de chaleur entre les PB et les clarinettes a nécessité de rajouter un CR en entrée des clarinettes.

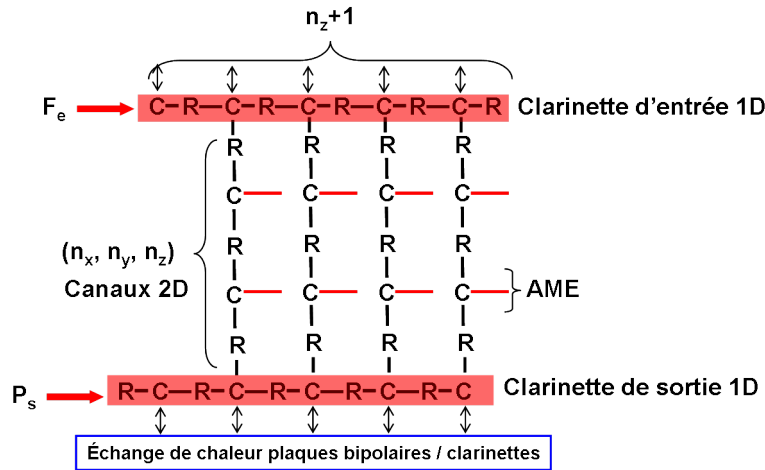


Figure 3.2.9 – structure RC des clarinettes et des liens avec les canaux et les AME du modèle 3D

De plus le modèle prend en compte des distributions des gaz en co- ou contre-courant. De nouvelles fonctions ont donc été développées qui ne présentent d'intérêt que pour l'utilisation des blocs Simulink et des fonctions Matlab en calcul matriciel 3D. Elles sont en partie développées dans l'annexe C.

3.2.3.2 Maillage serpentin des plaques bipolaires

Pour améliorer la finesse du maillage, un maillage en serpentin des canaux des PB a été développé. En effet, pour mieux prendre en compte les effets sur les conditions locales du cœur de pile lors d'une mauvaise distribution des gaz réactifs, l'hypothèse d'un maillage des canaux 1D n'est pas satisfaisante.

7. Les différents vecteurs de flux sous l'environnement Simulink sont des matrices 3D.

Un bloc R-C-R a été développé pour les canaux. Il est constitué d'un C-dipha et de deux R-dipha. Selon le passage du flux dans les canaux (maille verticale, horizontale ou coins) le coefficient de pertes de charge, C_q (Eq. 3.2.7) est multiplié soit par 0, soit par 1. La structure obtenue (Fig. 3.2.10) permet en fonction du nombre de nappes⁸ anodique et cathodique et de la dimension des PB de définir un nombre de maille minimal pour représenter les canaux.

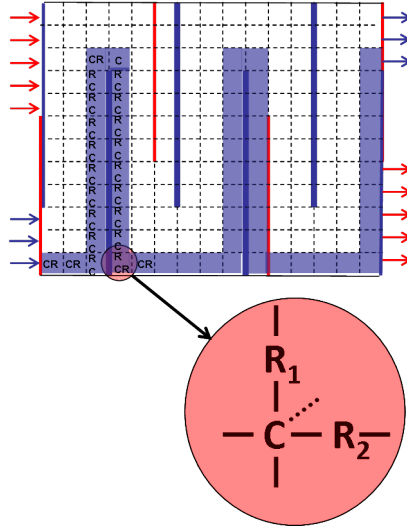


Figure 3.2.10 – structure du maillage serpentin

Le maillage serpentin prend en compte également les entrées des gaz en co- et contre-courant. Dans le cas présenté ici (Fig. 3.2.11), le nombre minimal de maille est de $n_x = 15$ et $n_y = 13$ soit 195 mailles dans le plan.

Il est possible de simplifier le maillage des canaux d'une des électrodes (canaux parallèles) pour diminuer le nombre de maille.

3.2.3.3 Équilibrage des tensions

La causalité du modèle est la tension en fonction du courant. Ce qui veut dire que la tension de chaque maille est fonction du courant local de cette maille et également des autres conditions locales de la couche active qui sont la température, les pressions partielles des gaz, l'hygrométrie, la présence d'eau liquide (Eq. 3.2.27). En faisant l'hypothèse que la conductivité des PB est infinie (pas de résistance entre deux mailles), le potentiel est homogène sur toute la surface de la PB⁹. Dans ces conditions les potentiels calculés de chaque maille $U_{i,j,k}$ doivent être équilibrés en déséquilibrant les courants surfaciques de chaque maille (qui sont égaux au premier pas de temps de calcul) (Fig. 3.2.12). En effet, comme chaque maille a des conditions locales différentes (correspondant à une courbe de polarisation propre), c'est la variation de la densité de courant surfacique le long des PB

8. Le nombre de nappe dans une PB est le nombre de passages verticaux des canaux.

9. Cette hypothèse peut être remise en cause pour expliquer certains phénomènes de dégradation sur les cellules.

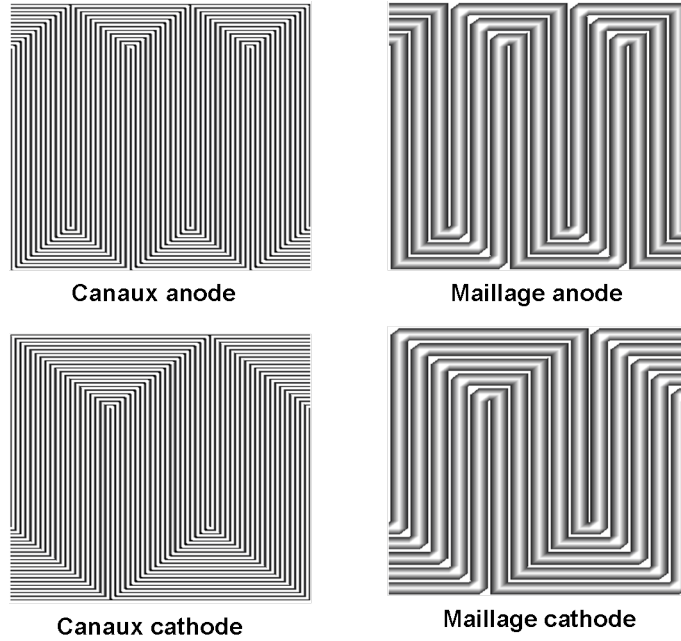


Figure 3.2.11 – maillage réel des canaux anodique et cathodique des PB avec 5 nappes à l’anode et 3 nappes à la cathode à gauche, et maillage minimal à droite

qui permettra d’homogénéiser les tensions d’un groupe de cellule. Il faut donc résoudre le système suivant (Eq : 3.2.39) :

$$\begin{cases} U_z - U_{i,j,k} = 0 \\ J_T - \sum J_{i,j,z} = 0 \end{cases} \quad (3.2.39)$$

avec U_z la tension d’un groupe de cellule, $U_{i,j,k}$ la tension d’une maille, J_T le courant surfacique total et $J_{i,j,k}$ le courant surfacique d’une maille.

Pour résoudre ce système (Eq. 3.2.39), trois solutions sont proposées :

- une méthode directe de résolution de boucles algébriques par Simulink sans définir de causalité (en utilisant le bloc « *Algebraic constraint* $f(z)=0$ »). Deux boucles doivent être résolues. Cette solution est à proscrire par sa lenteur et son instabilité numérique.
- une méthode analogique par l’ajout d’une capacité en parallèle qui fixe la tension du groupe de cellule avec des inductances pour chaque maille. (Fig. 3.2.13). Ainsi le courant de chaque maille est calculé pour une tension homogénéisée et au pas de temps de calcul suivant est réinjecté pour le calcul de la tension locale. Ce système est robuste et rapide mais il introduit une dynamique supplémentaire dans le modèle qui n’a aucun sens physique. Cela revient à résoudre ce système (Eq. 3.2.40).

$$\begin{cases} U_z = \frac{1}{C} \int (J_T - J_{i,j,k}) dt \\ J_{i,j,k} = \frac{1}{L} \int (U_{i,j,k} - U_z) dt \end{cases} \quad (3.2.40)$$

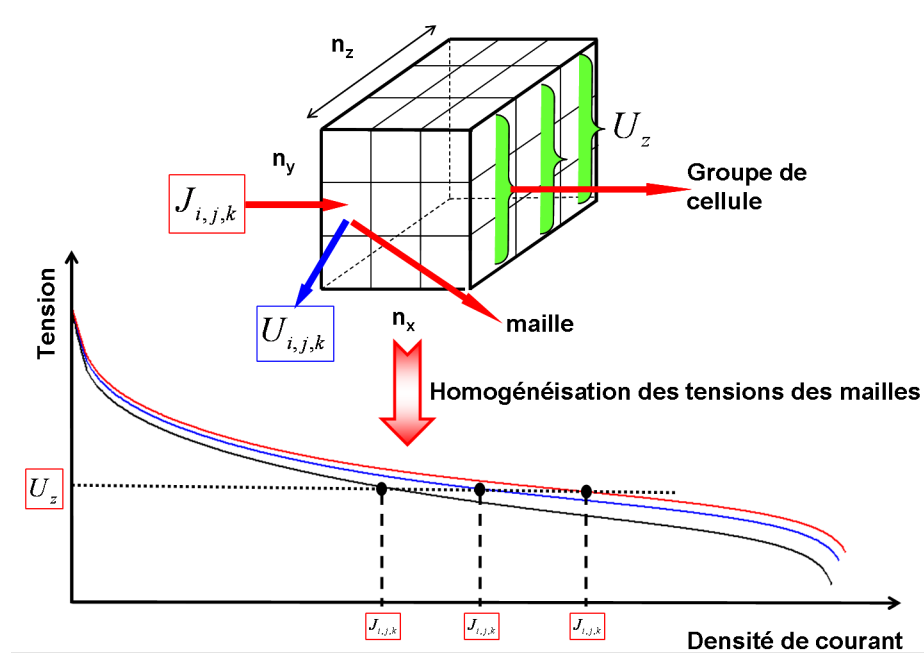


Figure 3.2.12 – équilibrage des tensions d’un groupe de cellules en déséquilibrant les courants surfaciques de chaque maille.

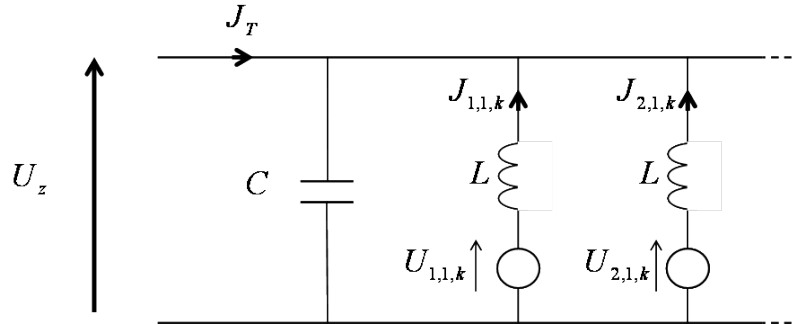


Figure 3.2.13 – système analogique à résoudre avec ajout d’une capacité et d’inductances en parallèle

- une méthode numérique (décrite dans le Chapitre 5). Pour ne pas introduire d’élément supplémentaire on peut résoudre le système (Eq. 3.2.39) par une méthode de calcul numérique appropriée qui sera implantée dans le modèle par des S-function écrites dans notre cas en langage C et compilées en mexfile. Cette méthode n’est pas plus rapide que la précédente mais elle ne rajoute pas de dynamique supplémentaire dans le modèle.

3.2.3.4 Conclusions

Le passage à la 3D et au maillage serpentin est primordial pour mieux prendre en compte l’évolution des conditions locales du cœur de pile lors de transitoires ou de dé-

fauts en particulier dans un stack. En effet, l'hypothèse d'un modèle stack en cellules équivalentes n'est pas toujours suffisante pour comprendre et expliquer des phénomènes d'inhomogénéités.

Les modèles 3D et serpentin ne seront pas utilisés fusionnés dans un modèle unique (bien que réalisé) mais couplés indirectement. En effet le temps de calcul d'un modèle unifié est trop contraignant pour notre étude. Un travail d'optimisation numérique n'a pas pu être réalisé dans le cadre de cette étude.

3.2.4 Calage du modèle sur des données expérimentales

Les paramètres à caler du modèle sont les coefficients β_i de la réponse électrochimique (Eq. 3.2.30), les coefficients de pertes de charge dans les canaux et clarinettes (Eq. 3.2.7 et 3.2.8) et les paramètres de la GDL (porosité, mouillabilité).

Les valeurs des coefficients de pertes de charge ainsi que les paramètres de la GDL proviennent de travaux précédents basés sur le même modèle (Schott and Baurens 2005)

Le calage des coefficients β_i se fait en deux temps à partir d'essais expérimentaux :

- les conditions locales du cœur de pile (pressions partielles des gaz, température, fraction d'eau liquide, teneur en eau de la membrane, courant surfacique local) sont calculées à différents points de fonctionnement du stack (pression, température, hygrométrie)
- les coefficients β_i sont calés par itérations (à partir des conditions locales calculées) sur des essais expérimentaux.

Le calage des coefficients β_i est détaillé dans le chapitre 5.

3.2.5 Conclusions

Ce modèle dynamique développé au CEA depuis 10 ans est un outil puissant. De par sa structure modulaire (maillage) et en prenant en compte un stack équivalent 1 cellule complet (plaques terminales, plaques collectrices, circuit de refroidissement, clarinettes de distribution, plaques bipolaires, GDL et membranes), ce modèle diphasique et non isotherme fait le lien aussi bien avec une approche système (interaction avec les auxiliaires) qu'une approche cœur de pile (interaction avec un modèle de couche active incluant la double couche).

Les améliorations apportées dans ce travail (modèle 3D, maillage serpentin, des canaux des PB, répartition de la tension par une méthode numérique) améliorent la précision du modèle pour l'étude de l'évolution des conditions locales du cœur de pile. Bien que la réponse électrochimique soit semi-empirique et doit être calée sur des résultats expérimentaux, ce modèle est robuste et fiable.

3.3 Mesure de densité de courant

La densité de courant surfacique des PB est un facteur important qui est fonction de nombreux paramètres locaux (concentrations des gaz réactifs, température, hygrométrie). Elle dépend également des matériaux des PB et des différentes résistances de contact.

La mesure de la distribution de la densité de courant est donc un outil puissant pour avoir des indications sur les conditions locales du cœur de pile et des défauts éventuels qui peuvent apparaître.

3.3.1 Méthodes de mesure de densité de courant

Usuellement les méthodes de mesure de densité de courant dans les PEMFC sont basées soit sur des électrodes segmentées et un réseau passif de résistance pour la mesure (Chikahisa et al. 2006, Strickland et al. 2007, Noponen et al. 2002), soit sur une méthode de sub-division de la cellule (Ghosh et al. 2006, Stumper et al. 2005, Hakenjos and Hebling 2005). Ces mesures sont généralement dédiées aux problèmes de gestion d'eau dans l'AME. Le problème principal de ces techniques est que la mesure est intrusive et non continue. Des méthodes par mesure du champ magnétique crée par le courant sont moins intrusives : à noter des méthodes par mesure du champ magnétique extérieur au stack (Hauer et al. 2005) et également une application aboutie fonctionnant avec des capteurs à effets Hall développée par S++ (S++).

Le CEA a développé une technique de mesure de densité de courant par mesure du champ magnétique basée sur des composants AMR¹⁰ (Candusso et al. 2004). Le champ magnétique à mesurer induit dans un film conducteur ferromagnétique une rotation du champ de magnétisation interne qui provoque une variation de la résistance de ce conducteur (Annexe B).

Des sondes se déplacent le long d'une plaque dédiée (qui est placée entre deux cellules du stack) pour mesurer la composante horizontale et verticale du champ, en supposant que la composante selon z est nulle car le courant ne se déplace que perpendiculairement à la plaque (pas de déplacement le long de la surface) (Fig. 3.3.1).

La densité de courant est reliée au champ magnétique en utilisant les lois de Maxwell (Eq. 3.3.1).

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.3.1)$$

En supposant que le champ magnétique mesuré est permanent, le courant de déplacement est nul. La méthodologie plus précise sur les capteurs est présentée dans les annexes. A noter qu'une vérification est effectuée entre la densité de courant calculée par la mesure du champ magnétique et le courant total (connu) par deux méthodes : par la circulation du champ le long de la plaque de mesure et par l'intégrale du champ.

La mesure du champ magnétique étant dépendante de la température, un champ de compensation sur les AMR est ajouté pour travailler à champ mesuré nul (pas de variation de sensibilité à la température)¹¹.

10. **Anisotropic Magneto Resistivity.**

11. La méthode développée au CEA présente l'avantage par rapport à la méthode S++ de ne pas avoir besoin d'étalonnage de la température, est donc mieux adaptée à des changements locaux du cœur de pile.

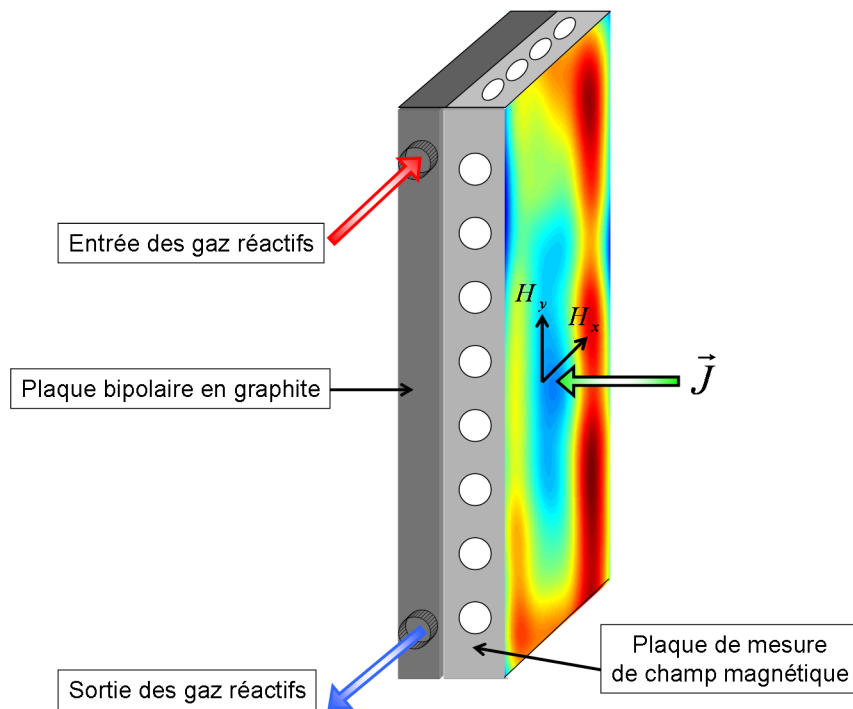


Figure 3.3.1 – plaque de mesure du champ magnétique avec les emplacements pour les sondes. Deux composantes du champ magnétique sont mesurées, H_x et H_y .

3.3.2 La maquette électrochimique

Un stack bi-cellule a été spécialement développé au CEA pour la mesure de la densité de courant (Fig. 3.3.2). Il est constitué de deux cellules séparées par une plaque en aluminium (matériau amagnétique) de mesure du champ magnétique avec des trous horizontaux et verticaux pour faire passer les sondes. Les PB sont en graphite avec des entrées et sorties des gaz réactifs indépendantes. Sur l'autre côté des PB se trouve les canaux des circuits de refroidissement. Chaque PB en compte trois qui sont également indépendants. Au total il y a donc douze circuits de refroidissement¹². Les plaques collectrices de courant sont en cuivre et comportent chacune quatre peignes pour permettre de changer facilement les entrées et sorties des amenées de courant¹³. Les AME commerciaux ont une surface de 225 cm^2 .

Un banc de test spécifique a donc été développé pour permettre la régulation de chaque circuit de refroidissement, ainsi que pour le déplacement des sondes de mesure du champ magnétique (Fig. 3.3.3). 24 thermocouples sont placés sur chaque côté des circuits de refroidissement.

La maquette électrochimique avec son banc de test et l'instrumentation de mesure de densité de courant est un outil puissant pour comprendre les effets de mauvaises distributions des gaz réactifs, ou de la température sur la répartition de la densité de courant et donc sur les conditions locales de l'AME.

12. Cette maquette électrochimique peut donc être également dédiée à l'étude des gradients thermiques.

13. Cela permet d'étudier l'influence des amenées de courant sur la distribution du champ magnétique.

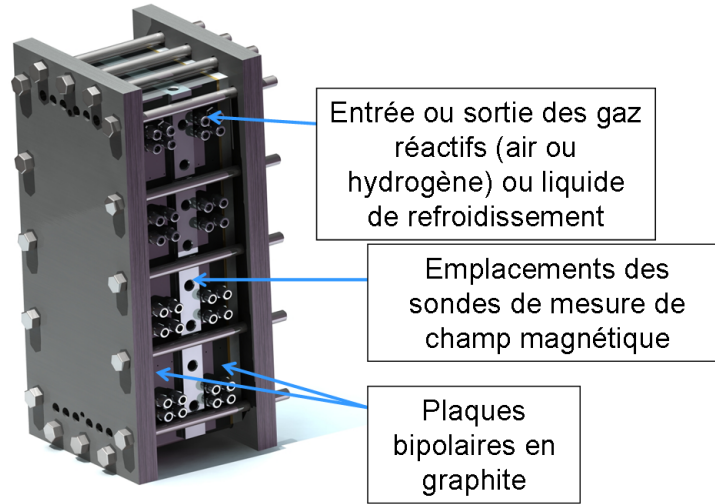


Figure 3.3.2 – maquette électrochimique avec ses entrées et sorties des gaz réactifs ainsi que les entrées et sorties du liquide de refroidissement. La plaque du milieu est la plaque de guide des sondes pour la mesure du champ magnétique.

3.3.3 Résultats

3.3.3.1 Mesures et analyses

La mesure de la densité de courant se fait en plusieurs étapes :

- passage de la mesure des composantes horizontales et verticales du champ aux dérivées partielles (Fig. 3.3.4).
- passage des dérivées partielles en 2D suite à un filtrage et une interpolation appropriées (filtre de type Butterworth et Chebyshev (mat)). La différence des deux dérivées partielles selon l'équation 3.3.2 permet d'avoir la distribution de la densité de courant (Fig. 3.3.5).

$$J_z = \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} \right) \quad (3.3.2)$$

Le temps d'acquisition pour un balayage des 8 sondes horizontales avec 23 points de mesure chacune (mesure du champ vertical) et des 4 sondes verticales avec 54 points de mesure chacune (mesure du champ horizontal) est d'environ 15 minutes.

3.3.3.2 Validation et sensibilité de la mesure

La mesure du champ magnétique est sensible aux perturbations électromagnétiques et donc au passage du courant dans les câbles et dans les peignes des plaques collectrices de courant (Fig. 3.3.6). La notation utilisée dans la suite de l'étude pour définir la position des amenées de courant sera la suivante (exemple $+1/-4$), ce qui signifie que la câble de courant est relié à la cathode à la borne 1 (en haut) et relié à l'anode à la borne 4 (en bas).

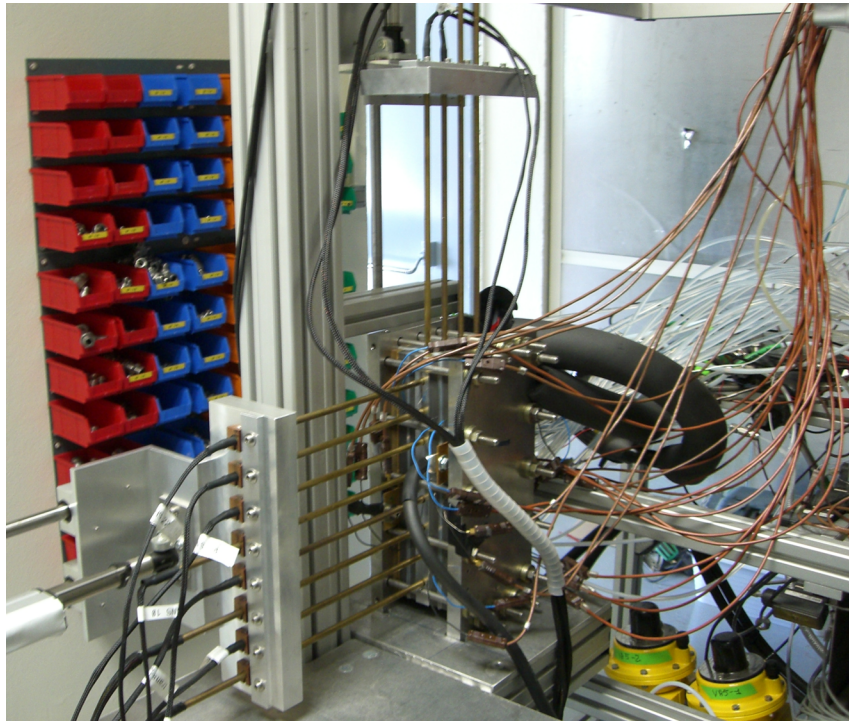


Figure 3.3.3 – maquette électrochimique sur son banc de test. Les 8 sondes horizontales et les 4 sondes verticales sont déplacées à l'aide de moteurs linéaires.

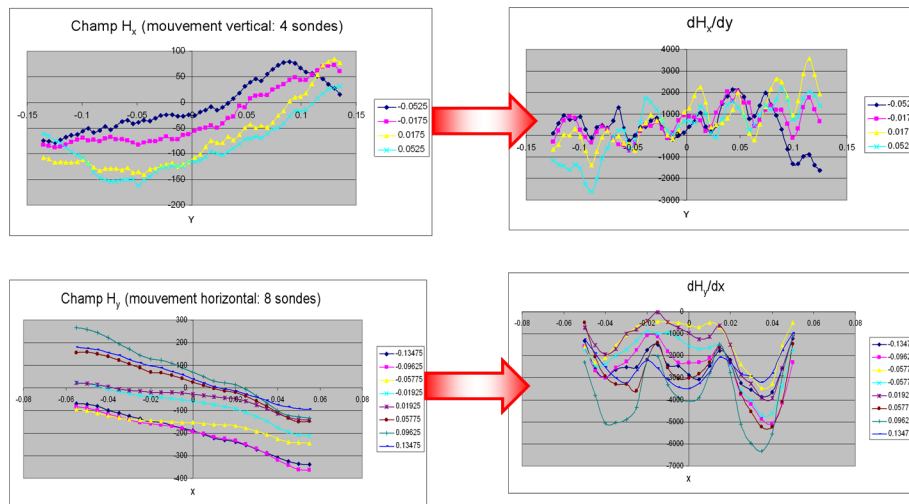


Figure 3.3.4 – points de mesure des sondes et calculs des dérivées partielles associées

Une étude de sensibilité des amenées de courant sur la répartition de la densité de courant mesurée a été effectuée (Fig. 3.3.7) à 110 A. Les positions respectives (de gauche à droite) sont +2/ - 2 en co-flux, +1/ - 4 en co-flux, +4/ - 1 en co-flux et +4/ - 1 en contre-flux.

Tout d'abord une zone de courant nul est observée sur toutes les mesures. L'hypothèse retenue pour expliquer ce phénomène serait que les résistances de contact entre les PB

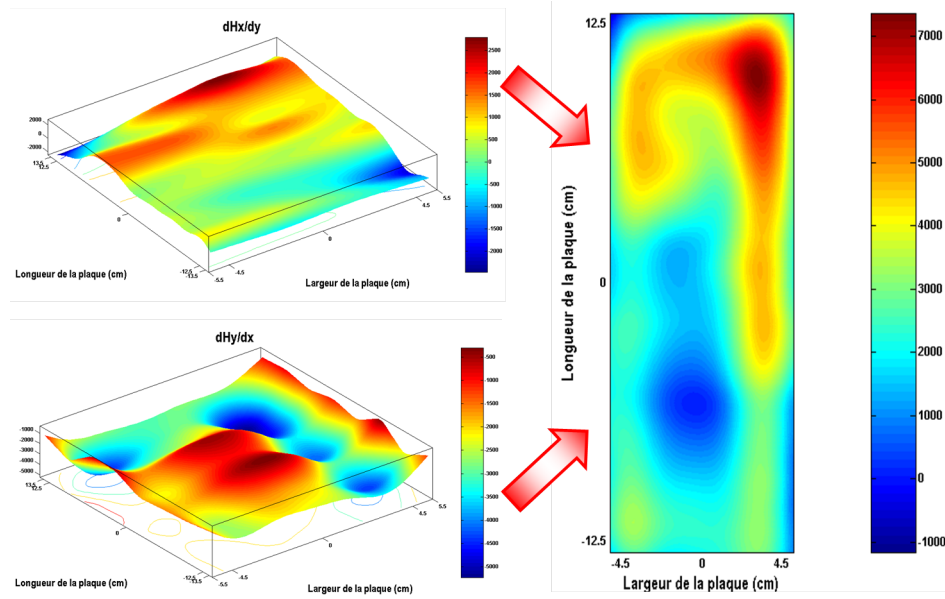


Figure 3.3.5 – passage des dérivées partielles du champ à la distribution de la densité de courant

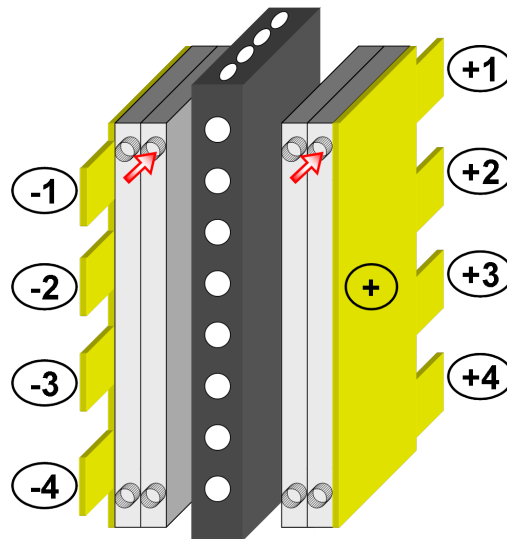


Figure 3.3.6 – notation sur la position des amenées de courant sur les peignes des plaques collectrices de courant

en graphite et la plaque de guide des sondes (en aluminium) ne serait pas homogène (problème de serrage par exemple). Néanmoins cette anomalie est reproductible dans tous les cas de figure et pour les courants faibles ou élevés. De plus on retrouve à 5 % près, la valeur du courant total par le calcul (à partir de la circulation du champ mesuré). De ces faits, les mesures réalisées sont qualitativement exploitables.

Concernant la position des amenées de courant, il existe effectivement une différence entre les mesures. La position +2/−2 est plus homogène. Entre la position +1/−4 et la

position $+4/-1$ il y a une inversion de la zone avec une forte densité de courant, de même entre les positions $+4/-1$ en co et contre flux. Par contre, l'influence sur la mesure du champ magnétique des câbles de courant est faible. Ils sont placés dans la continuité des peignes de courant des plaques collectrices pour minimiser l'interaction entre le champ magnétique créé par le courant qui circule dans les câbles et la mesure.

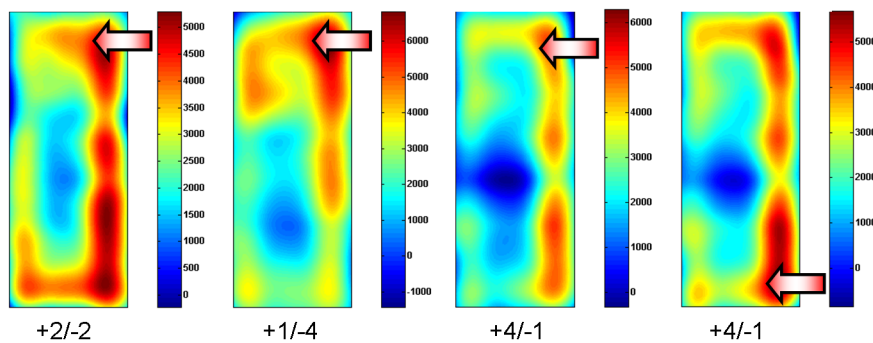


Figure 3.3.7 – étude de sensibilité sur la position des amenées de courant et de l'entrée (co ou contre flux) de l'oxygène pour des essais à $I = 110 A$

Pour valider le processus expérimental de mesure de densité de courant, un test comparatif a été effectué. Deux essais, un en gaz sec et un en gaz humidifié (essai de référence) ont été réalisés ainsi que la mesure de la densité de courant associée. Le résultat (différence des densités de courant¹⁴) (Fig. 3.3.8) est conforme à ce que l'on peut attendre. En effet, lors du fonctionnement en gaz sec, la membrane et la couche active sont plus humidifiées en sortie (production d'eau). Les réactions électrochimiques seront donc favorisées et la densité de courant « décalée » vers la sortie.

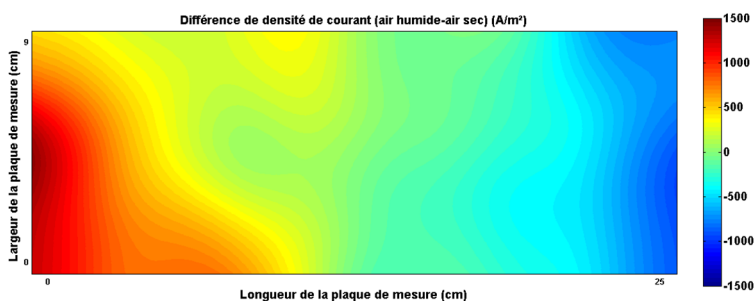


Figure 3.3.8 – différence de densité de courant entre un essai en gaz humide (conditions nominales) et un essai en gaz sec

Les essais de mesure de densité de courant seront très utiles pour d'une part mieux comprendre les effets de mal-distribution des gaz réactifs sur la densité de courant, mais également pour valider qualitativement les résultats du modèle.

¹⁴. Les résultats des mesures de densité de courant sont plus explicites présentés sous la forme d'une différence entre un essai dans des conditions nominales et un essai test.

3.4 Analyse expérimentale

Les analyses expérimentales utilisées dans cette étude sont des techniques électrochimiques classiques utilisées pour caractériser les cellules ou directement le stack. Des études post-mortem sur les AME complètent les données expérimentales sur la structure en fin de vie du cœur de pile.

3.4.1 Évolution des tensions cellules

L'évolution des tensions cellules est le premier indicateur de performance de la pile. Les courbes de polarisation sont la première analyse à effectuer. Cette analyse statique donne des indications en particulier sur :

- l'OCV¹⁵ qui est un indicateur du niveau d'activation du catalyseur et de l'étanchéité de la membrane
- la limite de diffusion (fort courant)
- la résistance électrique globale (résistance de membrane avec les autres résistances de contact) (pente de la partie linéaire de la courbe)

Les différentes courbes de polarisation des cellules d'un stack peuvent mettre en évidence un défaut d'une cellule ou une mauvaise distribution des gaz ou évacuation de l'eau au niveau des canaux.

3.4.2 La spectrométrie d'impédance

3.4.2.1 Principe de la spectrométrie d'impédance

La spectrométrie d'impédance (ou EIS¹⁶) est un outil puissant pour évaluer, diagnostiquer et mesurer des composantes dynamiques liées au transport du cœur de pile (Girault 2001, Macdonald 2006). L'EIS consiste à mesurer la réponse en tension d'une excitation en courant (le plus souvent sinusoïdale) variant des hautes fréquences (typiquement 10 kHz) aux basses fréquences (typiquement 10 mHz). L'impédance complexe de la réponse est donnée par (Eq. 3.4.1) :

$$Z = \frac{E_0 e^{j(\omega t - \phi)}}{I_0 e^{j\omega t}} \quad (3.4.1)$$

avec ϕ le déphasage entre la consigne en courant et la réponse en tension et ω la pulsation. La mesure EIS permet de mettre en évidence les comportements résistifs, capacitifs et inductifs suivant la fréquence et donc la dynamique du système étudié.

3.4.2.2 Analyse de la spectrométrie d'impédance

La mesure EIS d'une PEMFC dans des conditions nominales (Fig. 3.4.1) permet d'analyser certaines caractéristiques de la pile suivant la fréquence que sont :

- résistance de la membrane (~ 1 kHz)

15. Open Circuit Voltage

16. Electrochemical Impedance Spectroscopy

- réponse électrochimique et résistance de transfert électronique (moyenne fréquence)
- diffusion des espèces dans la double couche (basse fréquence)
- adsorption des espèces intermédiaires et des molécules d'eau sur la surface du platine (très basse fréquence)

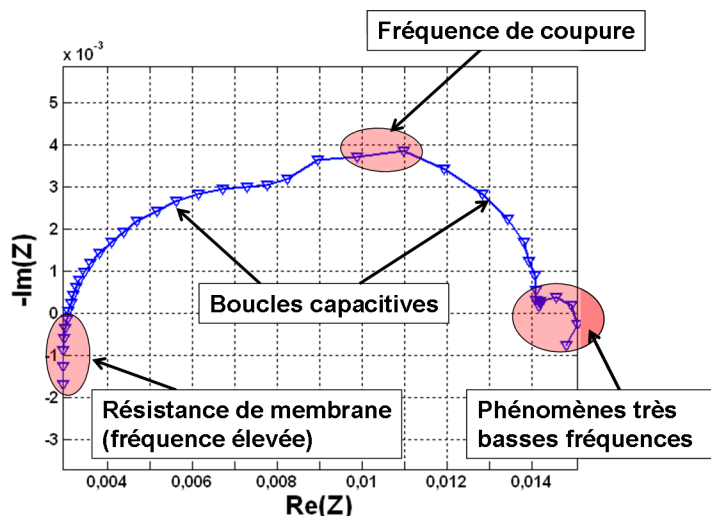


Figure 3.4.1 – spectre d'impédance d'une PEMFC dans des conditions nominales dans le plan de Nyquist.

Les effets très basses fréquences sont difficilement mesurables (problèmes de mesure du signal) et les effets hautes fréquences sont perturbés par l'effet inductif des fils de mesure.

Dans notre étude et en fonction des appareils de mesure, les points des spectres EIS caractéristiques sont la mesure de la résistance de la membrane, la fréquence de coupure, l'évolution de la taille des boucles capacitives et la boucle inductive ou capacitive très basse fréquence.

3.4.3 La voltampérométrie

3.4.3.1 Principe de la voltampérométrie

La voltampérométrie linéaire ou cyclique est une technique de caractérisation usuelle en électrochimie (Kumpulainen et al. 2002, Girault 2001). Elle consiste à mesurer le courant fourni par une électrode en fonction d'une rampe de potentiel imposée. Suivant la vitesse de balayage ($v_b = \frac{dE}{dt}$ ($mV.s^{-1}$)), des phénomènes différents seront observés (Micoud 2009).

La voltampérométrie peut être effectuée sur une demi-cellule, mais dans le cas de notre étude nous réalisons des voltampérométries directement sur les cellules d'un stack. Les conditions opératoires de la pile sont données dans le tableau 3.4.1. L'anode est alimentée en hydrogène et la cathode en azote.

Les voltampérométries sont effectués à partir du potentiel d'abandon qui est mesuré au début du protocole (typiquement entre 0.05 V et 0.1 V) jusqu'à $E_{max} = 0.7 V$.

Température de refroidissement	$T = 333\text{ K}$
Humidité relative cathode	$HR_C = 0.5$
Humidité relative anode	$HR_A = 0.5$
Pression anodique et cathodique	$P = 1.5\text{ bar}$
Stœchiométrie cathodique	$FSC = 2$
Stœchiométrie anodique	$FSA = 1.5$
Courant de référence ¹⁷	$I_{ref} = 20\text{ A}$

Table 3.4.1 – conditions opératoires de la pile durant les voltampérométries

3.4.3.2 Analyse de la voltampérométrie

Voltampérométrie linéaire :

La voltampérométrie linéaire est généralement utilisée pour mesurer le courant de perméation de la membrane. Cette mesure s'effectue avec une faible vitesse de balayage ($v_b = 1\text{ mV.s}^{-1}$) en régime quasi-statique. L'hydrogène traversant la membrane durant l'augmentation du potentiel va être oxydé en ions H^+ sur l'interface du catalyseur à la cathode. Le courant mesuré augmente jusqu'à une valeur limite (I_{lim}) correspondant à l'oxydation complète du flux d'hydrogène selon (Eq. 3.4.2) :

$$\Phi_{H_2} = \frac{I_{lim}}{2FS} \quad (3.4.2)$$

avec S la surface de l'électrode et F la constante de Faraday.

Le palier se situe généralement aux alentours de 0.5 V .

La mesure du courant de perméation de l'hydrogène à travers la membrane permet d'avoir des informations sur une dégradation éventuelle de la membrane.

Voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique à balayage linéaire à des vitesses comprises entre 50 et 100 mV.s^{-1} est utilisée pour déterminer la surface active de platine à la cathode. Elle est basée sur l'énergie nécessaire d'adsorption et désorption de l'hydrogène sur des sites de platine libre dans la zone de potentiel comprise entre 0.04 V et 0.4 V .

Lors du balayage en tension, deux pics sont observés (lors de la réduction et de l'oxydation) qui correspondent à l'adsorption ou désorption des H_s (Eq. 3.4.3) sur les faces (110) et (100) du platine (Fig. 3.4.2).

La coulométrie d'adsorption et de désorption de H_2 est d'environ $210\text{ }\mu\text{C.cm}_{Pt}^{-2}$ sur une nano-particules de platine.



Le calcul de l'intégrale du courant correspondant à la coulométrie de désorption (ou d'adsorption) n'est pas immédiate. En effet, le courant I mesuré est la somme de deux

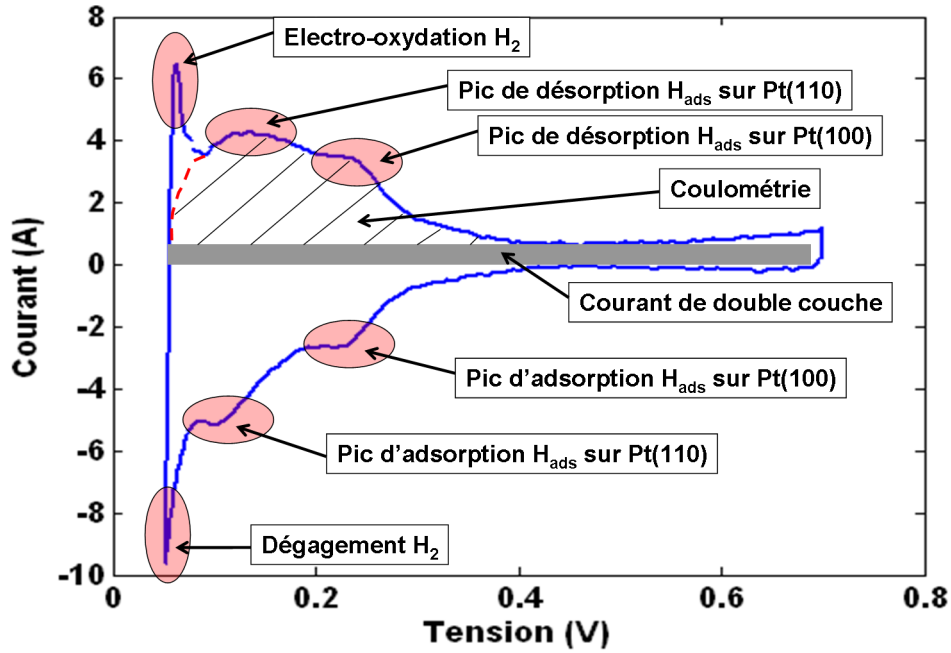


Figure 3.4.2 – voltampérométrie cyclique sur une cellule d'une PEMFC

termes que sont le courant faradique¹⁸ (I_f) et le courant de double couche¹⁹ (I_{DC}). Le courant d'adsorption (ou désorption) est donc égal à (Eq. 3.4.4) :

$$I_{H_{des}} = I - I_{DC} - I_{H_2} \quad (3.4.4)$$

avec I_{H_2} le courant de perméation.

Ainsi il est possible de calculer la valeur de la charge pour par exemple la désorption (Fig. 3.4.2) selon l'équation 3.4.5

$$Q_{H_{des}} = \frac{\int I_{H_{des}} dE}{v_b} \quad (3.4.5)$$

et en déduire la surface active de platine dans la cathode (Eq. 3.4.6) :

$$S_{Pt} = \frac{Q_{H_{des}}}{210 \cdot 10^{-6} \gamma_{Pt} \cdot S} \quad (3.4.6)$$

avec γ_{Pt} le chargement en platine de la cathode.

3.4.4 Techniques d'analyses post-mortem

L'analyse post-mortem permet d'observer la structure des AME et des GDL à différentes échelles avant ou après un test. Les différentes techniques d'analyse donnent des

18. Le courant faradique correspond aux transferts électroniques des réactions élémentaires se produisant à l'interface du catalyseur.

19. Le courant de double couche correspond à la migration des espèces chargées au niveau du bulk et dépend de la valeur de la capacité double couche.

informations essentielles sur le changement de structure de la couche active et de la membrane. Elles permettent de valider ou non les différentes hypothèses de mécanismes de dégradations qui ont eu lieu lors de tests spécifiques.

3.4.4.1 Analyse visuelle

Lors du démontage du stack, des observations visuelles peuvent déjà apporter des indications sur l'état de la pile. Des traces de corrosion des PB peuvent être observables (en particulier en sortie des clarinettes) ainsi que des traces de combustion (causées par une membrane percée). La perte d'hydrophobicité des GDL peut être observée en les plongeant dans de l'eau. La trace des dessins des canaux peut apparaître.

Des traces de surchauffe sont facilement observables sur les PB ou les AME (état des joints, difficulté de séparer les GDL des couches actives).

Ces premières analyses, bien qu'incomplètes, permettent néanmoins de définir des zones d'inhomogénéités sur la surface de la couche active et ainsi de mieux choisir ses échantillons pour des observations au MEB-FEG²⁰.

3.4.4.2 Observations des GDL et de l'AME en vue de dessus

Les observations au MEB-FEG en vue de dessus ne demandent aucune préparation des échantillons. Elles sont intéressantes pour prendre en compte des différences dent/canal qui apparaissent nécessairement à cause de différences de contraintes mécaniques et thermiques sur la GDL et sur la structure de la couche active. De plus, couplées avec un spectromètre de masse, elles permettent d'analyser les dépôts métalliques éventuellement présents sur les GDL (Fig. 3.4.3).

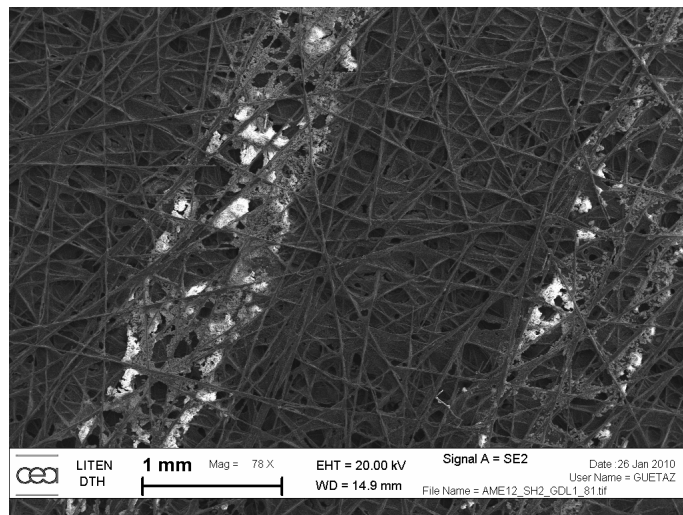


Figure 3.4.3 – vue de dessus d'une GDL présentant une nette différence dent/canal avec des traces d'oxydes métalliques.

20. Microscope Électronique à Balayage, Field Emission Gun - permet d'obtenir une plus grande résolution que le MEB classique et d'observer les grains de platine dans les couches actives.

3.4.4.3 Cryo-fracture de l'AME

Cette technique consiste à rompre l'AME dans de l'azote liquide pour obtenir une coupe la plus nette possible, compatible avec une observation au MEB. Cette méthode est adaptée pour observer la structure de la couche active et la présence de platine dans la membrane. De plus sa préparation est facile.

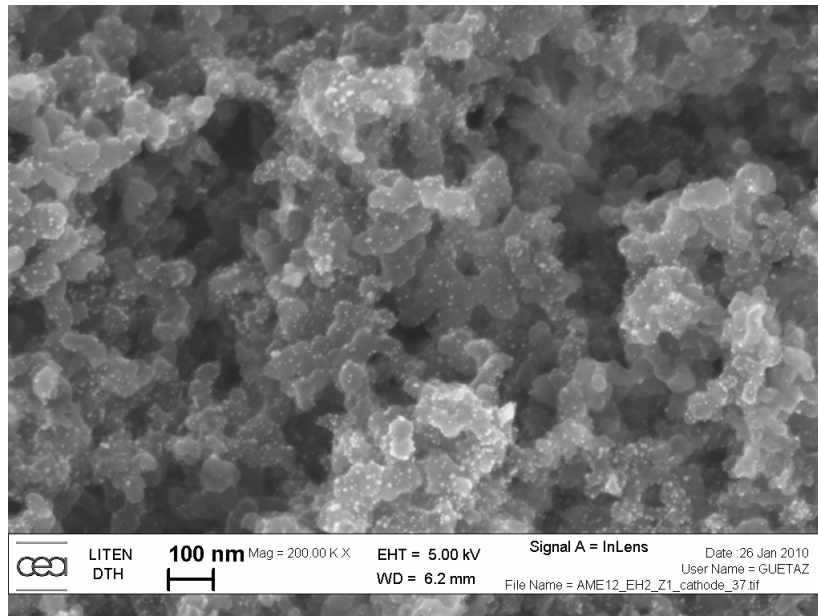


Figure 3.4.4 – exemple d'image de couche active en MEB-FEG par cryo-fracture

En revanche elle n'est pas assez précise pour évaluer la distribution de la taille des nano-particules de platine.

3.4.4.4 Enrobage de l'AME dans de la résine époxy

Cette technique de préparation permet d'observer au MEB la structure des AME sur leur épaisseur avec plus de précision que la précédente (Fig. 3.4.5). En particulier il est possible d'avoir un échantillon exploitable sur une longueur plus importante que via la méthode par cryo-fracture.

La préparation de l'échantillon d'AME se fait par imprégnation sous vide primaire avec de la résine époxy, puis l'échantillon est poli mécaniquement²¹ (utilisation de grains de polissage d'une granulométrie de 60 nm). Par contre, cette technique présente l'inconvénient de provoquer par endroit un décollement de l'interface membrane/couche active, causé par un gonflement de la membrane lors de l'imprégnation par la résine.

21. Aucun lubrifiant contenant de l'alcool n'est utilisé lors du polissage pour ne pas endommager la membrane.

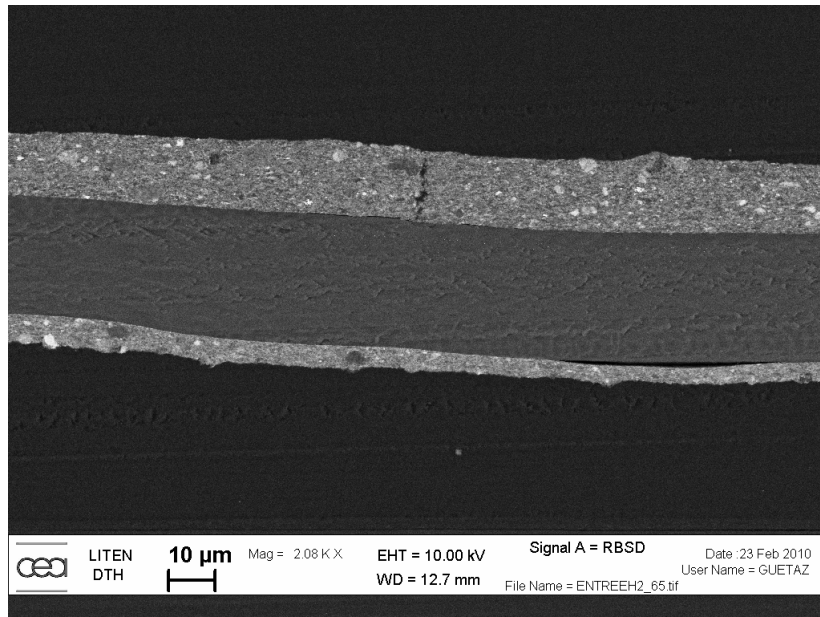


Figure 3.4.5 – vue générale d'un AME enrobé dans de la résine époxy

3.4.5 Conclusions sur les techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation (courbe de polarisation, spectrométrie, voltampérométrie) et en particulier la mesure de densité de courant permettent avec les études post-mortem d'aider à la compréhension des différents phénomènes physico-chimiques se déroulant dans le cœur de pile. En particulier lors de nos études sur l'étouffement à la cathode, la mesure de la distribution du courant permet de comprendre l'évolution d'autres paramètres (hygrométrie, température, concentrations molaires des gaz réactifs).

3.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de développer les différents outils numériques et expérimentaux nécessaire à la suite de l'étude.

La mise en place d'un modèle stack complet présentant un maillage innovant 3D et serpentin permet l'analyse des conditions locales du cœur de pile en fonction d'inhomogénéités de distribution des gaz par exemple. Ce modèle diphasique, prenant en compte les transferts thermiques et étant modulaire est un outil puissant qui fait le lien entre les interactions du système et les conditions locales du cœur de pile. Couplé à des essais expérimentaux longue durée, le modèle peut prendre aussi en compte l'effet du vieillissement (calage des coefficients β_i).

Les différentes techniques de caractérisation du cœur de pile (EIS, voltampérométrie, analyse post-mortem) sont primordiales pour mesurer les conditions locales, comprendre les mécanismes réactionnels et valider les hypothèses émises.

La mesure de la distribution de courant est une technique expérimentale originale et puissante. En effet, la densité de courant locale est un paramètre qui est révélateur de certaines conditions locales (humidité, concentrations des gaz réactifs).

Finalement l'approche retenue est résumée figure 3.5.1. La compréhension des mécanismes et de l'évolution des paramètres du cœur de pile est le noyau de cette étude pour faire le lien entre des perturbations générées par le système et les conséquences sur la performance et la durabilité de la pile

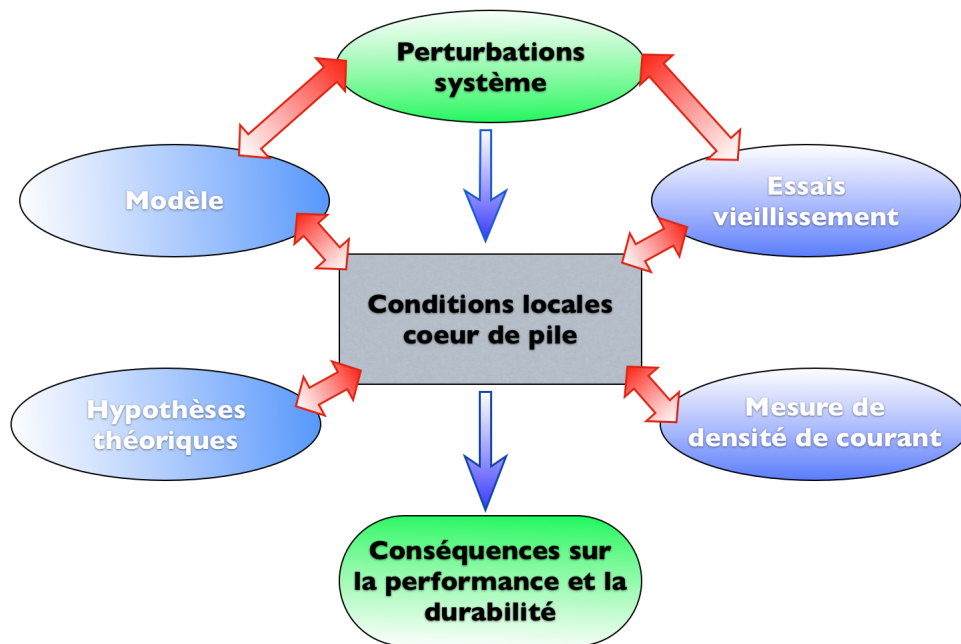


Figure 3.5.1 – interactions entre le modèle, les essais expérimentaux et le cœur de pile

Dans la suite de cette étude, ces outils vont être utilisés pour étudier deux interactions pile/système majeures : les interactions avec le compresseur (chapitre 4) et les interactions avec le convertisseur (chapitre 5).

CHAPITRE 4

INTERACTIONS CŒUR DE PILE/COMPRESSEUR : IMPACTS D'UN APPAUVRISSEMENT EN OXYGÈNE SUR LES PERFORMANCES ET LA DURABILITÉ DE LA PAC

4.1 Introduction

Dans le chapitre 2, il a été montré que le groupe air était le plus consommateur en énergie. De plus la gestion et le conditionnement de l'oxygène pour la cathode était problématique (auxiliaires du système, contrôle commande associé).

Pour pouvoir proposer des améliorations sur le dimensionnement et le contrôle de ce groupe et plus particulièrement sur le compresseur, il faut comprendre et quantifier les conséquences sur la performance et la durabilité de la pile durant un fonctionnement avec une mauvaise alimentation en oxygène. En particulier les conséquences sur le cœur de pile en appauvrissement en oxygène doivent être étudiées.

Dans ce chapitre, une étude complète théorique, expérimentale et numérique est proposée. En particulier des mesures de la densité de courant durant un appauvrissement en oxygène sont effectuées. Elles sont couplées à une étude numérique quantitative sur l'évolution des autres paramètres locaux du cœur de pile (température, hygrométrie). Enfin, deux tests de vieillissement en cyclage sous-stœchiométrique en oxygène sur des stacks ont été réalisés pour étudier l'impact sur la durée de vie. Ces tests sont complétés par une analyse post-mortem détaillée.

4.2 Étude théorique

4.2.1 État de l'art

L'appauvrissement en gaz réactif sur les sites catalytiques (anodique et cathodique) a fait l'objet de beaucoup d'études, mais plus particulièrement concernant l'appauvrissement en hydrogène (FS¹) (Franco and Gerard 2008, Taniguchi et al. 2004, Baumgartner et al. 2006, 2008, Kang et al. 2010). En effet les conséquences en FS sur les dégradations du cœur de pile sont maintenant connues : la corrosion du support carbone à la cathode est accélérée. En présence de très faibles quantités d'oxygène à l'anode², un courant inverse peut se créer, causé par une ORR à l'anode et une oxydation du carbone à la cathode (inversion locale de potentiel). Le FS est donc reconnu comme une condition très néfaste pour l'AME.

L'appauvrissement en oxygène (OS³) est accepté comme étant un facteur déterminant dans les stratégies de contrôle commande (Vahidi et al. 2004, Pukrushpan et al. 2004, Sun and Kolmanovsky 2005).

Une étude sur les sur-stœchiométries en oxygène (Maranzana et al. 2008) montre l'influence de la stœchiométrie sur la distribution de courant dans la cellule et sur le profil de température. Néanmoins cette étude est réalisée pour des $FSC > 2$.

De plus, un appauvrissement en oxygène a un impact sur la durabilité de la pile (Taniguchi et al. 2008, Liu et al. 2006). Plus spécifiquement, l'OS accentuerait la perte de surface active de platine à la cathode, mais moins rapidement qu'en FS. Par contre ces études ne parviennent à mesurer ni courant inverse, ni inversion de potentiel (au contraire du FS), mais sans l'exclure, ne validant pas de mécanismes réactionnels.

4.2.2 Hypothèses sur les différentes réactions en appauvrissement en oxygène

4.2.2.1 Représentation des zones en appauvrissement en oxygène

Durant un appauvrissement en oxygène, pour simplifier la représentation schématique, on peut séparer la cathode en deux parties distinctes avec une zone riche en oxygène et une autre zone sans oxygène (Fig. 4.2.1).

Un mécanisme transitoire est proposé avec deux zones distinctes à la cathode :

- la cathode « 1 », riche en oxygène où se déroule l'ORR (Eq. 4.2.1)
- la cathode « 2 », sans oxygène où on peut faire l'hypothèse d'une réaction de réduction du proton (Eq. 4.2.3)

A l'anode, alimentée normalement en hydrogène, la réaction d'HOR (Eq. 4.2.2) a lieu.



1. **Fuel Starvation**

2. De l'oxygène issu de la perméation au travers de la membrane peut être présent à l'anode en particulier lors de cycles de démarrage/arrêt.

3. **Oxygen Starvation**

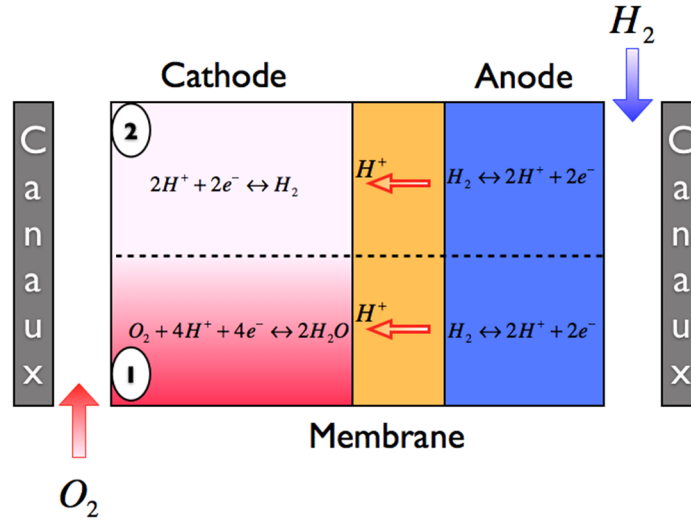


Figure 4.2.1 – mécanismes des différentes réactions électrochimiques durant un appauvrissement en oxygène. Deux zones distinctes appelées cathode « 1 » et cathode « 2 » sont respectivement la zone cathodique avec de l’oxygène et la zone cathodique sans oxygène



4.2.2.2 Caractéristiques courant/tension des différentes réactions en OS

Pour que la réduction du proton ait lieu à la cathode, le potentiel cathodique doit nécessairement être inférieur au potentiel réversible de cette réaction, lui-même inférieur au potentiel anodique. Dans ces conditions, la tension de cellule s’inverse.

La figure 4.2.2 montre les caractéristiques courant/tension en régime stationnaire des réactions rédox de la PEMFC (Diard et al. 1996). En fonctionnement normal, le potentiel de cellule ($U_{cell} = \Psi_C^1 - \Psi_A^1$) est positif. En OS, à la cathode « 2 », $U_{cell}^{OS} = \Psi_A^2 - \Psi_A^1$ est proche de 0 (légèrement négatif), contrairement au cas du FS, où $U_{cell}^{FS} = \Psi_C^1 - \Psi_C^2$ est négatif. Ainsi le potentiel de cellule devient voisin de 0, mais ne devient jamais fortement négatif (au contraire du FS).

L’hypothèse formulée que la réaction à la cathode « 2 » soit la réduction du proton paraît confirmée par les niveaux de tension obtenus.

De plus, il est avancé que la présence possible d’hydrogène à la cathode (cathode « 2 ») pourrait générer une combustion directe avec l’oxygène et provoquer des points chauds (Qu et al. 2008). Un autre mécanisme possible est la formation de peroxyde d’hydrogène⁴ (Inaba et al. 2006).

Au contraire certains résultats de la littérature semblent montrer que les mécanismes décrits ci-dessus n’auraient pas d’impact sur la dégradation du cœur de pile. En particulier

4. Le peroxyde d’hydrogène est un agent chimique qui dégrade la membrane.

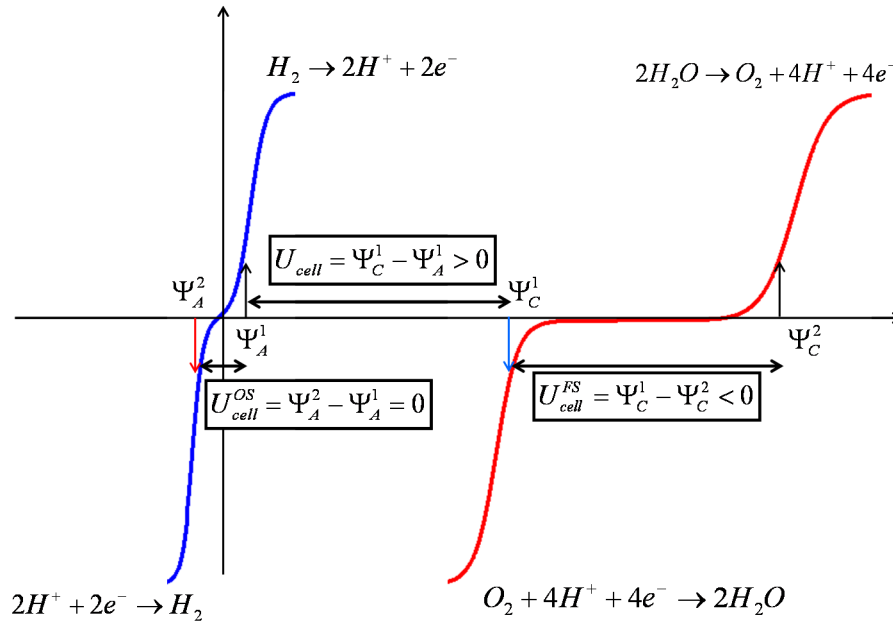


Figure 4.2.2 – densité de courant en fonction du potentiel en régime stationnaire des deux couples rédox de la PaC

l'étude de Sompalli et al. (Sompalli et al. 2007) sur le surcouvrement de la membrane par l'anode ou la cathode montre que dans le cas d'un surcouvrement de la membrane par la cathode, la dégradation de la membrane est faible, contrairement au cas d'un surcouvrement de la membrane par l'anode où les dégradations de la membrane sont très importantes. Il existe un parallèle avec cette étude et les niveaux de potentiel observé en *FS*, qui sont supérieurs à 1 V et en *OS*.

4.2.3 Conclusions

L'étude de l'impact d'un appauvrissement en oxygène sur la PaC est peu étudié dans la littérature. En effet, le très faible potentiel global de la cathode en *OS* laisse penser que les réactions électrochimiques (en particulier de corrosion) sont très faibles. Pourtant certains auteurs font clairement apparaître une dégradation des couches actives. Aussi, à l'image des mécanismes électrochimiques liés au *FS* (Franco and Gerard 2008, Kang et al. 2010), ceux liés à l'*OS* méritent une étude plus approfondie.

Les mécanismes à valider sur les conséquences d'un appauvrissement en oxygène sur la performance et la durabilité de la pile sont :

- l'impact sur les conditions locales du cœur de pile
- le mécanisme réactionnel à la cathode « 2 »
- les mécanismes éventuels de dégradation

La suite de l'étude portera donc sur ces aspects, avec des études expérimentales couplées à des simulations numériques.

L'impact des faibles stœchiométries en oxygène sur la pile est étudié de trois manières :

- en mesurant la performance de la pile, les tensions cellules et la densité de courant locale en faible stœchiométrie ($FSC > 1$) ou faible concentration d'oxygène (obtenue par dilution),
- en observant l'évolution des performances en fonction du temps pour un cyclage comprenant une phase en sous-stœchiométrie ($FSC < 1$) et en réalisant des analyses post-mortem suite à ces essais de durabilité,
- en confrontant les observations réalisées dans les deux cas précédents avec les simulations issues du modèle présenté au chapitre 3.

4.3 Impact d'un appauvrissement en oxygène sur la performance

4.3.1 Évolution de la performance en fonction de la concentration en oxygène

L'impact sur la performance de la pile d'un appauvrissement en oxygène a été étudié en faisant varier le pourcentage d'oxygène dans le mélange O_2/N_2 à la cathode.

Les essais ont été effectués sur une mono-cellule de 5 cm^2 sur un banc de test spécifique développé au CEA, appelé Pacmaille (Annexe B). Ce banc de test est dédié à la caractérisation et à la validation de modèles de PEMFC. En effet, ce banc est dimensionné pour l'étude de petites cellules (inférieures à 100 cm^2) qui fonctionnent à fort débit pour être dans des conditions d'homogénéité en concentration des gaz réactifs sur toute la surface de la cellule. Ces conditions sont particulièrement intéressantes pour être dans les hypothèses d'une maille d'un modèle⁵.

Les essais sur une mono-cellule de 5 cm^2 ont été réalisés en fonction du pourcentage d'oxygène dans le mélange O_2/N_2 à la cathode. La pile est alimentée en très forte débits⁶ équivalent à $FSA = FSC = 100$. Les gaz réactifs sont de l'hydrogène pur à l'anode et un mélange O_2/N_2 à la cathode, alimentés avec une pression de 1.5 bars absolus. La température de la pile est régulée par deux films chauffants collés sur les plaques terminales. L'évolution du potentiel de la cellule en fonction de la teneur en oxygène dans le mélange O_2/N_2 dans deux conditions différentes de température et d'hygrométrie a été mesurée (Fig. 4.3.1).

Le premier essai est réalisé dans des conditions standards de fonctionnement ($T = 80^\circ\text{C}$ et $HR = 50\%$) et le second dans des conditions de noyage (forte hygrométrie et faible température ($T = 50^\circ\text{C}$ et $HR = 80\%$)). Le teneur en oxygène dans le mélange O_2/N_2 varie entre 100% et 0%. Les essais sont réalisés pour trois densités de courant différentes ($I = 100\text{ mA.cm}^{-2}$, $I = 500\text{ mA.cm}^{-2}$ et $I = 900\text{ mA.cm}^{-2}$).

Les résultats montrent qu'à faible courant ($I = 100\text{ mA.cm}^{-2}$) la tension chute significativement (inférieure à 0.5 V) en dessous de 5% d'oxygène, à courant nominal

5. Tous les paramètres (température, hygrométrie, pressions partielles des gaz) d'une maille sont homogènes dans un modèle

6. En très fortes stœchiométries, les effets liés à la gestion d'eau et à la distribution des gaz dans la GDL sont négligeables.

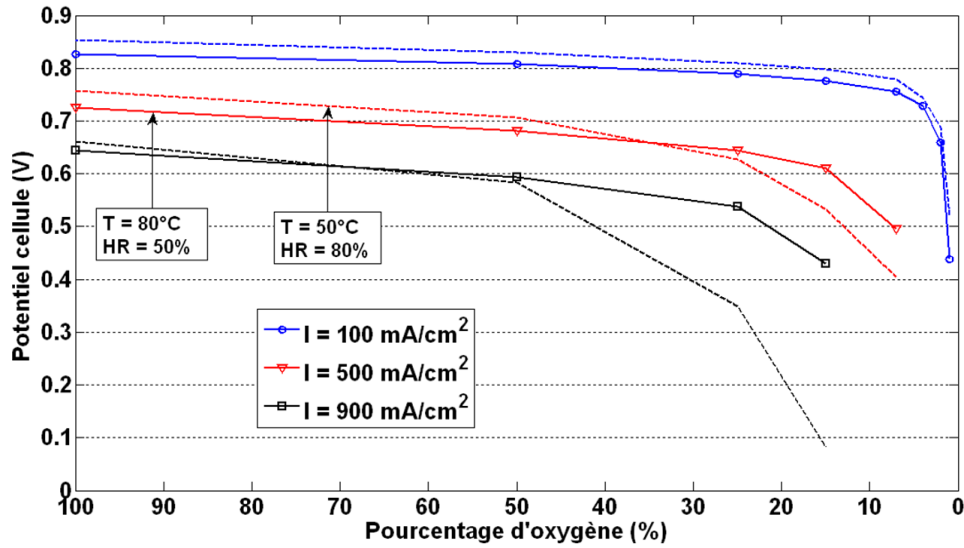


Figure 4.3.1 – évolution de la tension cellule en fonction du pourcentage d'oxygène dans deux conditions opératoires différentes (température et HR)

($I = 500 \text{ mA.cm}^{-2}$) en dessous de 10% d'oxygène et à forts courant ($I = 900 \text{ mA.cm}^{-2}$) en dessous de 20% d'oxygène. De plus, dans les conditions favorables au noyage, et spécialement à fort courant, la chute brutale de potentiel est fortement accentuée (en dessous 40% de teneur en oxygène).

On voit ici apparaître la notion de courant limite de concentration bien connue en électrochimie, présentée ici de manière inversée. En effet il s'agit dans notre cas d'une concentration limite pour une densité de courant donnée. Néanmoins la tendance reste identique : la concentration limite en oxygène augmente avec la densité de courant. L'effet de l'humidité est vraisemblablement lié au noyage du à la présence d'eau liquide et à l'abaissement de la concentration en oxygène engendré par l'augmentation de la concentration en vapeur d'eau.

Dans une cellule de pile alimentée en air avec une stœchiométrie standard ($FSC = 2$ environ), la concentration en oxygène est de 21% en entrée de pile et chute aux alentours de 10% en sortie. Au vu des résultats présentés ci-dessus, la concentration en oxygène sera donc un facteur majeur de variation de la densité de courant locale, associé à la valeur de l'hygrométrie. Dans le cas d'une faible stœchiométrie, la concentration en oxygène en sortie de pile deviendra très faible, de même que la densité de courant locale atteignable.

Dans la suite de l'étude, nous allons donc étudier les impacts sur la performance et durabilité des PEMFC en faible et en sous stœchiométrie.

4.3.2 Oscillations de potentiel en faible stœchiométrie cathodique

4.3.2.1 Étude théorique

L'application de faibles stœchiométries peut provoquer l'apparition d'oscillations du potentiel d'autant plus fortes que la stœchiométrie est faible (Kulikovsky et al. 2004). Le modèle présenté par Kulikovsky et al. montre que localement, pour une faible fraction molaire d'oxygène, le tracé de la densité de courant en fonction de la surtension peut posséder un maximum. Cela se traduit par l'existence pour les fortes surtensions de deux valeurs de surtension possibles pour une même valeur de densité de courant. Ceci est par ailleurs relevé expérimentalement par Liu et al. (Liu et al. 2006) sur une cellule segmentée (Fig. 4.3.2).

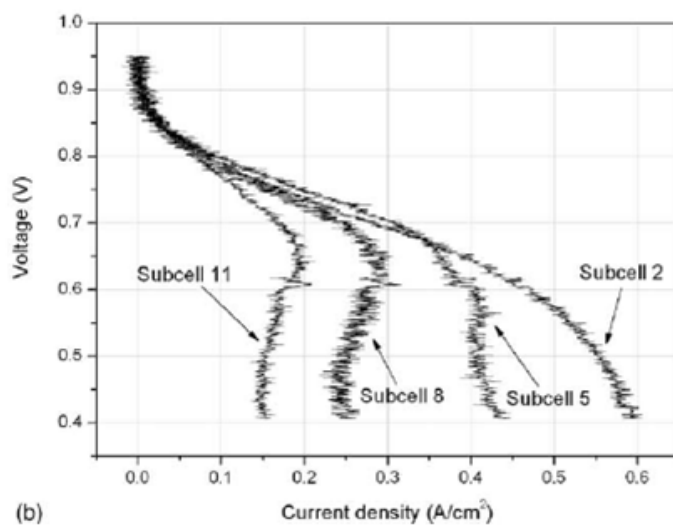


Figure 4.3.2 – courbes de polarisation des différents segments du milieu de la cellule segmentée en OS. Source : Liu et al. 2006

4.3.2.2 Vérifications expérimentales

Pour valider ce résultat, des essais sur la maquette électrochimique (voir Chapitre 3) ont été réalisés à différentes FSC suivant les conditions nominales suivantes (Tab. 4.3.1). La stœchiométrie anodique est fixée à une valeur élevée pour réduire l'influence de l'anode sur l'étude en appauvrissement en oxygène.

Pour limiter les problèmes liés à la gestion d'eau dans l'approvisionnement et l'évacuation de l'oxygène dans la pile, le débit du mélange oxygène/azote reste constant et correspondant à $FSC = 2$ pour un courant de 110 A : quand la stœchiométrie diminue (diminution du débit d'oxygène), le débit d'azote augmente (Tab. 4.3.2).

Les résultats (Fig. 4.3.3) montrent effectivement que des oscillations de potentiels apparaissent quand le FSC devient petit. L'amplitude des oscillations de potentiel augmente et la fréquence d'oscillation diminue quand le FSC tend vers 1.

Température de refroidissement	$T = 345\text{ K}$
Humidité relative cathode	$HR_C = 0.5$
Humidité relative anode	$HR_A = 0.5$
Pression anodique et cathodique	$P = 1.5\text{ bar}$
Stœchiométrie cathodique	$FSC = 2$
Stœchiométrie anodique	$FSA = 3$
Courant nominal	$I = 110\text{ A}$

Table 4.3.1 – conditions opératoires nominales des tests avec la maquette électrochimique

FSC équivalent	Débit air ($NL.min^{-1}$)	Débit N_2 ($NL.min^{-1}$)
2	460	0
1.5	345	115
1.4	322	138
1.3	299	161
1.2	276	184
1.1	253	207
1.0	230	230

Table 4.3.2 – valeurs des débits air et azote en fonction du FSC pour un avoir un débit à la cathode toujours égal à celui obtenu à un $FSC = 2$

Les mesures effectuées simultanément sur le banc de test (différences de pression anodique et cathodique entre l'entrée et la sortie, courant réel mesuré, température, hygrométrie) montrent que les oscillations de tension en OS sont indépendantes des oscillations des autres paramètres (Fig. 4.3.4). Pour la température et l'hygrométrie les constantes de temps sont incompatibles avec la fréquence d'oscillation du potentiel. Les variations ne sont donc pas à l'origine des oscillations de tension.

Par ailleurs, lors des essais réalisés sur la cellule de 5 cm^2 avec de forts débits, des oscillations ont également été observées pour les très faibles concentrations en oxygène (Fig. 4.3.5). Les oscillations étaient d'autant plus fortes que le courant était élevé. Ceci permet d'exclure totalement l'influence de la gestion d'eau (présence de bouchons ou non) dans l'apparition de ce phénomène.

Un essai a été réalisé avec un $FSC = 1$ sur la maquette électrochimique (zone 5 de la figure 4.3.3). On voit alors apparaître des oscillations différentes (notamment par leur fréquence), vraisemblablement liées au banc d'essai. En effet, les potentiels des cellules 1 et 2 chutent alternativement autour de 0 V , ce qui implique une interaction entre les cellules provenant probablement du circuit d'alimentation en air (existence possible de points d'accumulation d'eau liquide).

Malgré cette instabilité liée au banc de test, on peut noter que les potentiels de cellules ne sont jamais négatifs en OS. Ceci est cohérent avec l'hypothèse de réaction de réduction du proton à la cathode « 2 » (Eq. 4.2.3).

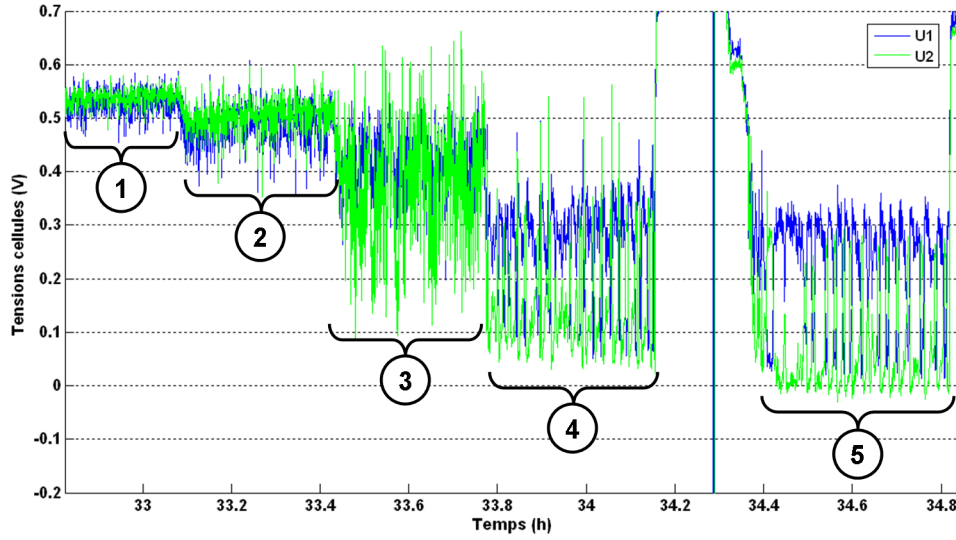


Figure 4.3.3 – oscillations de tension en faibles stœchiométries en oxygène : en **1**, $FSC = 1.4$, en **2**, $FSC = 1.3$, en **3**, $FSC = 1.2$, en **4**, $FSC = 1.1$ et en **5**, $FSC = 1.0$

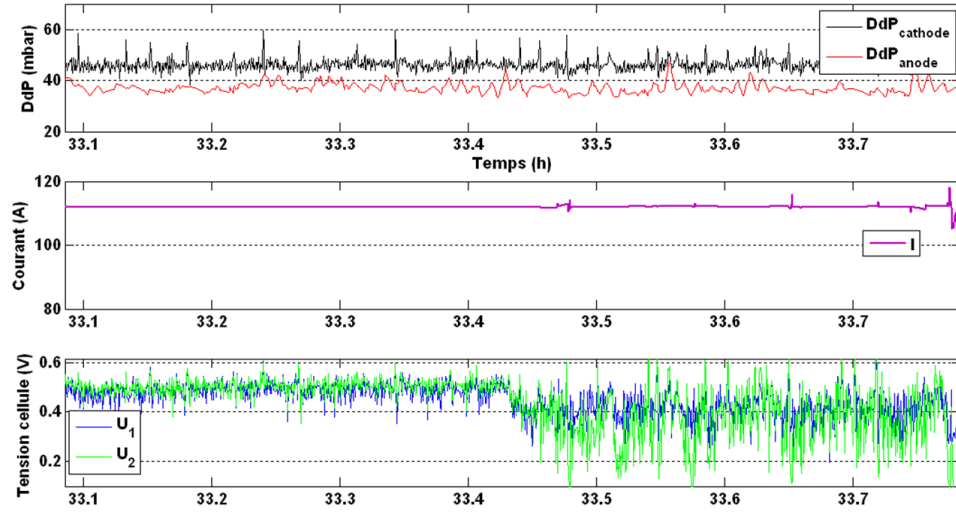


Figure 4.3.4 – évolution de la différence de pression (DdP) entre l'entrée et sortie anodique et cathodique, du courant mesuré et des tensions cellules de la zone 2 et 3 de la figure 4.3.3

4.3.2.3 Comparaison avec l'appauvrissement en hydrogène

Une étude similaire à la précédente a été effectuée sur la maquette électrochimique, mais cette fois-ci en faible stœchiométrie en hydrogène. En effet, les conséquences sur la durabilité de la pile d'un fonctionnement en FS sont plus connues qu'en OS. En particulier lors des phases de démarrage et d'arrêt lorsqu'il y a de l'oxygène présent à l'anode, il y a une possibilité d'inversion locale de potentiel (ORR à l'anode) et d'apparition d'un courant inverse. Ces mécanismes sont responsables d'une accélération de la corrosion du carbone à la cathode (Franco et al. 2008a, Baumgartner et al. 2008).

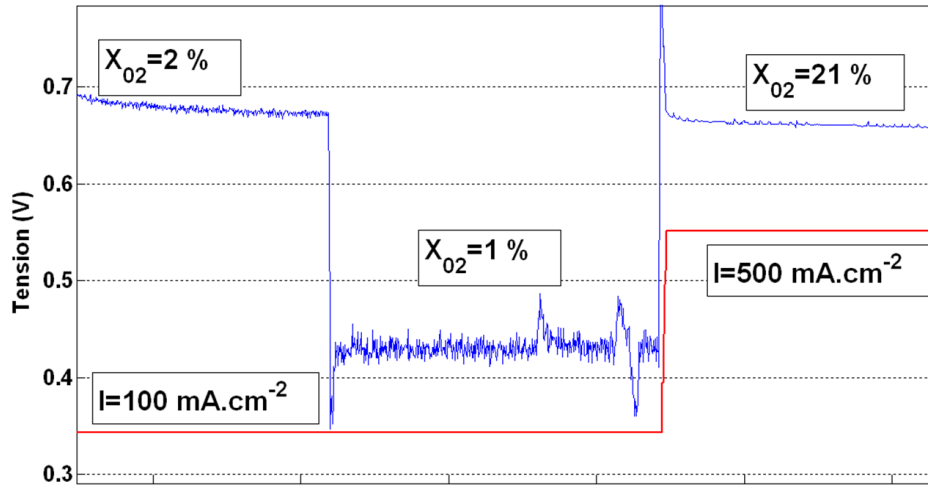


Figure 4.3.5 – oscillations de potentiel sur les essais de la cellule 5 cm^2 en très faibles concentrations en oxygène

Des essais ont donc été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que précédemment (Tab. 4.3.2) avec la maquette électrochimique, mais cette fois-ci en baissant la stœchiométrie en hydrogène. Des oscillations de potentiel sont également observées (Fig. 4.3.6), mais de nature totalement différente de celles en OS.

En effet, les oscillations de potentiel sont causées par la charge électronique (Fig. 4.3.6). Le potentiel de la cellule 1 passant en négatif, la tension du stack devient trop faible pour garantir que la charge délivre le courant de 110 A demandé (fonctionnement hors des spécifications de l'équipement). Ces fluctuations de la charge ont la même fréquence que les oscillations de potentiels et de la différence de pression anodique.

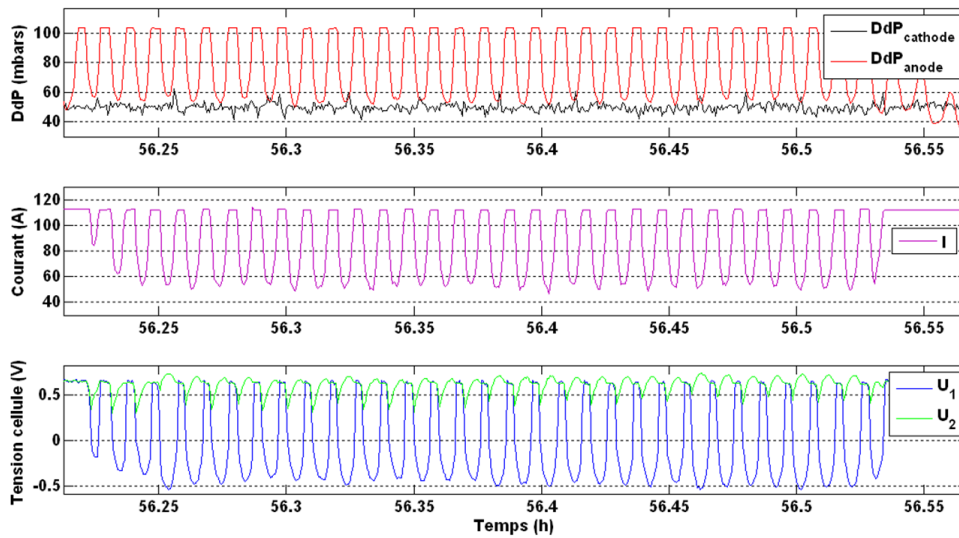


Figure 4.3.6 – évolution de la différence de pression (DdP) entre l'entrée et sortie anodique et cathodique, du courant mesuré et des tensions cellules pour $FSA = 1.0$

Les oscillations de tension observées ne sont donc pas une signature de l'appauvrissement en hydrogène. Par contre, le fait que le potentiel cellule puisse être négatif est une conséquence directe d'un FS.

4.3.3 Conclusion sur les différentes réactions en zone appauvrie

L'impact sur la performance de la pile en faible stœchiométrie en oxygène a été étudié. L'appauvrissement en oxygène de la cathode fait chuter le potentiel, mais également peut provoquer des oscillations du potentiel de cellule.

La réaction à la cathode « 2 » n'est pas a priori liée à un mécanisme de dégradation du cœur de pile. En revanche la possibilité de variations locales des paramètres au niveau de la cathode « 1 » doit être étudiée pour connaître l'impact sur la durabilité de la pile.

4.4 Impacts d'un appauvrissement en oxygène sur les conditions locales du cœur de pile

La variation des conditions locales de l'AME en appauvrissement en oxygène est étudiée expérimentalement (densité de courant) et numériquement.

4.4.1 Notes sur le modèle utilisé

Des simulations en faibles stœchiométries en oxygène ont été réalisées avec le modèle précédemment décrit (Chapitre 3). Il est paramétré et adapté aux caractéristiques de la maquette électrochimique (en terme de dimension, matériaux des PB et architecture du circuit de refroidissement). Le modèle 2D avec maillage serpentin a été utilisé car il présente un intérêt sur la distribution des gaz dans les canaux qui est particulièrement intéressante dans une étude sur l'appauvrissement des gaz réactifs (Fig. 4.4.1). A noter que pour le maillage de la cathode, les canaux sont considérés parallèles. Ainsi, le nombre de mailles nécessaire pour ce maillage est de $n_x = 9$ et $n_y = 3$ soit 27 mailles dans le plan.

4.4.2 Évolution de la densité de courant en OS

La distribution de la densité de courant durant un appauvrissement en gaz réactif est un facteur important qui est corrélé à la distribution de la température et de l'hygrométrie dans le cœur de pile. Elle permet ainsi de mieux connaître les conditions de fonctionnement locales dans la pile.

4.4.2.1 Mesure des densités de courant

Des mesures de densité de courant (à partir de la maquette électrochimique et du banc d'essai décrit au Chapitre 3) ont été effectuées, spécialement en faibles stœchiométries. Les mesures ont été effectuées en parallèle des observations sur les oscillations de tension en OS (Fig. 4.3.3).

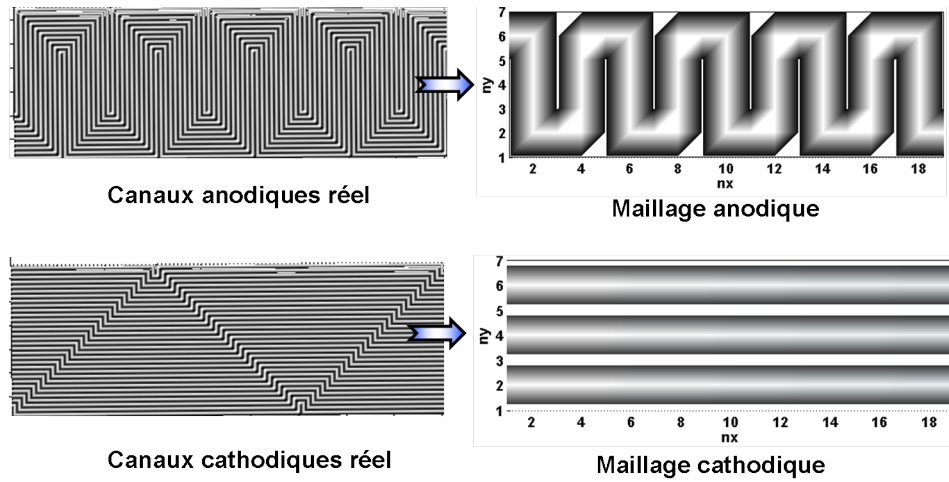


Figure 4.4.1 – canaux réels (à gauche) et canaux équivalents dans le modèle (à droite) pour la maquette électrochimique

Les mesures de distribution de densité de courant pour différents FSC dans les conditions nominales (Tab. 4.3.1) à $I = 110\text{ A}$ sont présentées (Fig. 4.4.2). L'inhomogénéité relative de la distribution de courant est due à des perturbations sur la mesure et également à une mauvaise homogénéité des résistances de contact entre la plaque de mesure du champ magnétique et les électrodes.

Néanmoins, ces défauts de mesure sont reproductibles car si on représente le résultat par la différence entre une référence ($FSC = 2.0$) et les mesures en sous stœchiométrie (Fig. 4.4.3), la distribution est homogène. Cela nous permet de valider qualitativement les essais réalisés.

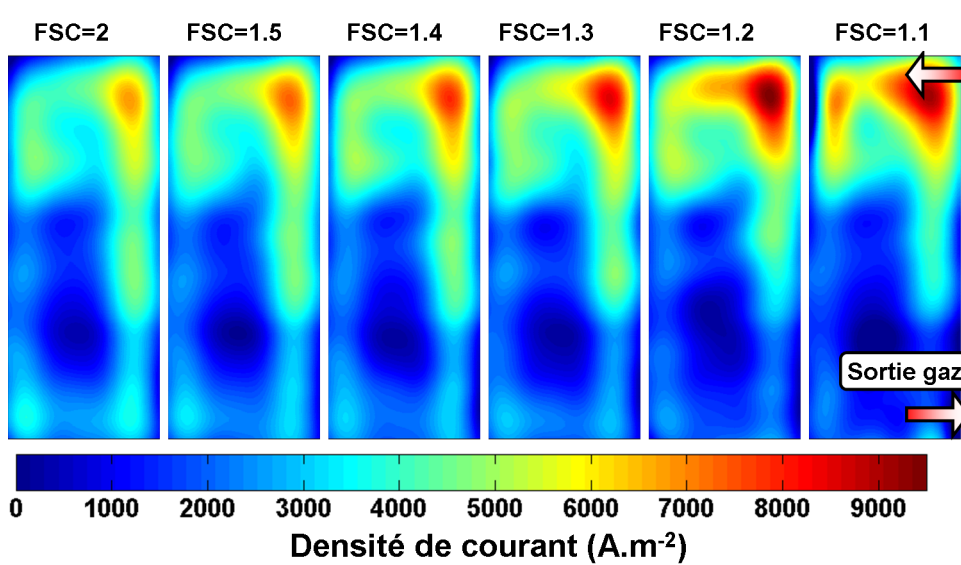


Figure 4.4.2 – mesures de densité de courant pour $FSC = 2$, $FSC = 1.5$, $FSC = 1.4$, $FSC = 1.3$, $FSC = 1.2$ et $FSC = 1.1$ en position (+1/−4)

Les résultats confirment le déplacement du courant vers l'entrée de cathode qui devient localement élevé (9000 A.m^{-2}) alors que la stœchiométrie est encore supérieure à 1.

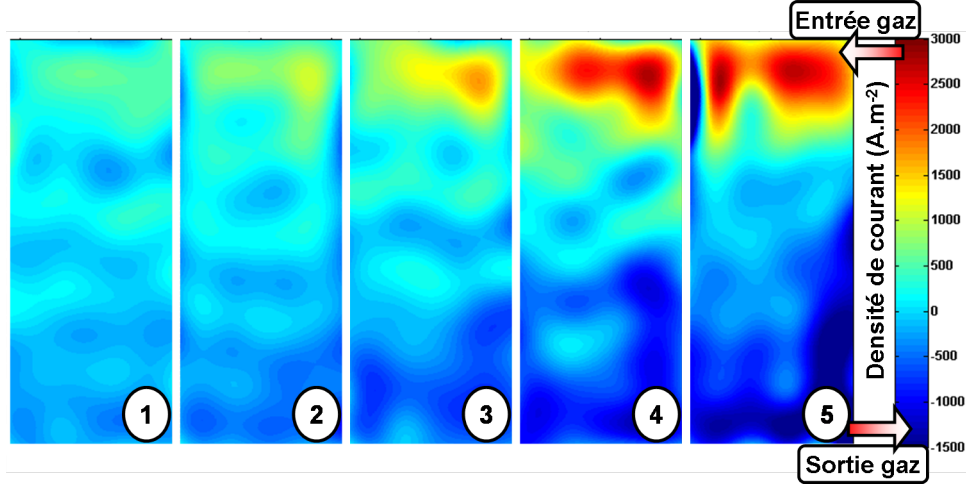


Figure 4.4.3 – différences des mesures de densité de courant entre la référence (conditions nominales) et des essais en faibles stœchiométries en oxygène : respectivement, **1** $\rightarrow (FSC = 2) - (FSC = 1.5)$, **2** $\rightarrow (FSC = 2) - (FSC = 1.4)$, **3** $\rightarrow (FSC = 2) - (FSC = 1.3)$, **4** $\rightarrow (FSC = 2) - (FSC = 1.2)$, **5** $\rightarrow (FSC = 2) - (FSC = 1.1)$

4.4.2.2 Calcul des densités de courant par modélisation

Des simulations ont été effectuées dans les conditions d'essai de la maquette (Tab. 4.3.1) à des FSC différents ($FSC = 2$ et $FSC = 1.1$ ⁷).

Les distributions de la densité de courant en fonction du FSC après 100 s de simulation (Fig. 4.4.4) sont conformes qualitativement aux mesures de densité de courant effectuées sur la maquette électrochimique, La densité de courant est au maximum égale à 9000 A.m^{-2} à l'entrée (cathode « 1 ») pour $FSC = 1.1$.

Les valeurs de la différence de la densité de courant des ces deux simulations à $FSC = 2$ et $FSC = 1.1$ (Fig. 4.4.5) sont similaires aux essais expérimentaux, c'est-à-dire une valeur maximale de différence de 3500 A.m^{-2} et une valeur minimale de -1500 A.m^{-2} .

4.4.2.3 Conclusions

Les mesures de la densité de courant en OS confirment le déplacement du courant en entrée cathodique. Les simulations valident qualitativement ce résultat.

Deux zones distinctes sont identifiées, l'une riche en oxygène où la densité de courant est très élevée et l'autre, pauvre en oxygène où la densité de courant peut être nulle.

La forte densité de courant dans une zone réduite doit avoir une influence sur la distribution des autres paramètres locaux, en particulier la température et l'hygrométrie. En l'absence de mesure locale de ces derniers, notre modèle 2D avec les canaux en serpentin est utilisé pour calculer ces variables locales.

7. pour $FSC = 1.0$ le potentiel chute jusqu'à zéro et la simulation s'arrête

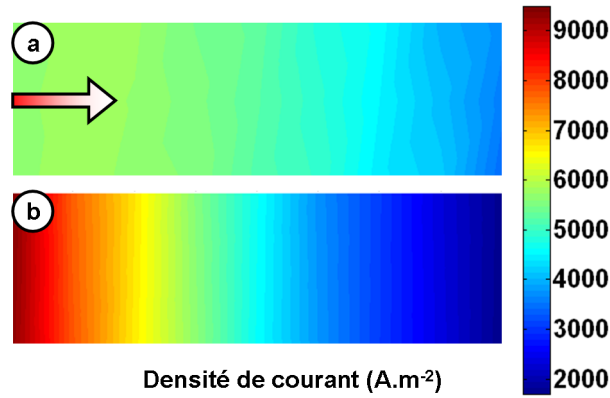


Figure 4.4.4 – différentes densités de courant après 100 s de simulation en fonction du FSC, avec respectivement, $\mathbf{a} \rightarrow (FSC = 2)$, $\mathbf{b} \rightarrow (FSC = 1.1)$

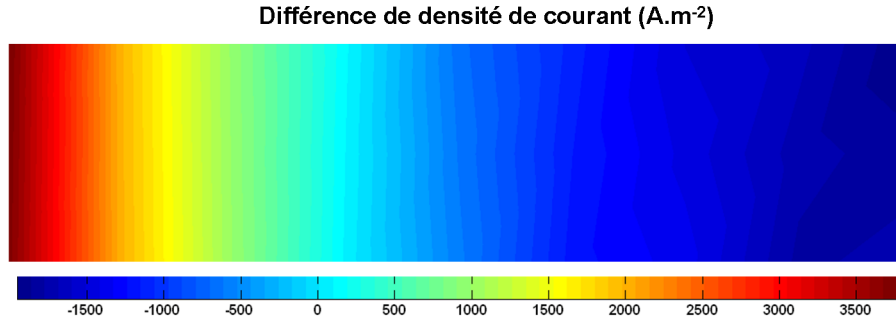


Figure 4.4.5 – différence de la densité de courant entre les deux simulations précédemment décrites (Fig. 4.4.4)

4.4.3 Évolution des conditions locales en faible stœchiométrie ($FSC > 1$)

4.4.3.1 Simulations en faibles stœchiométries en oxygène

L'évolution de la tension stack de la maquette (Fig. 4.4.6) confirme l'influence sur la performance de la diminution de la tension cellule en fonction du FSC. Pour $FSC = 1.1$ la chute de potentiel commence à être significative ($> 25 \text{ mV}$ par cellule). Pour un $FSC = 1.0$, la tension cellule chute rapidement à zéro pour le courant demandé ($I = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$) et donc la simulation s'arrête.

L'évolution de la température de la couche active à la cathode (Fig. 4.4.7) est représentée aux différentes conditions à $t = 100 \text{ s}$ des simulations effectuées.

L'augmentation de la température à la cathode « 1 » en fonction de la diminution du FSC (Fig. 4.4.7) est assez faible (environs 1 K entre les deux valeurs extrêmes) tout comme la diminution de la température à la cathode « 2 » (0.5 K).

La distribution de l'hygrométrie étant plus sensible, une analyse plus fine est effectuée.

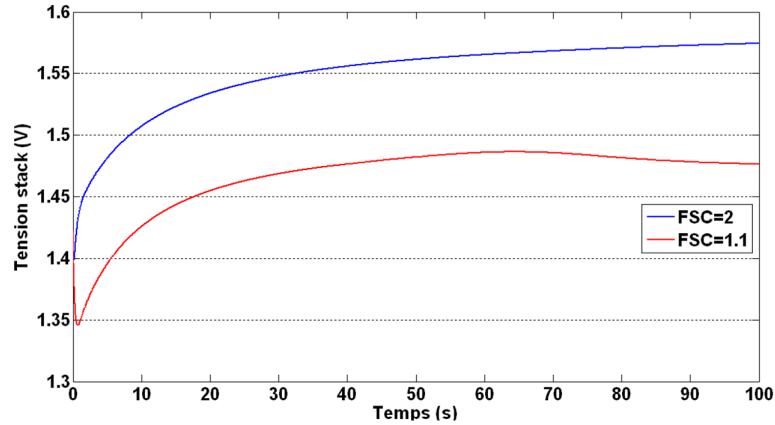


Figure 4.4.6 – simulation de l'évolution du potentiel stack de la maquette en fonction du FSC

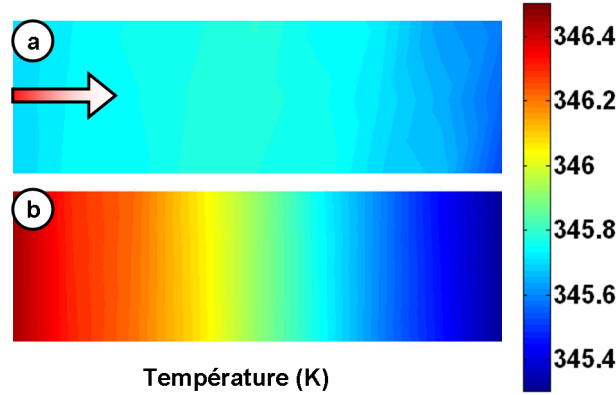


Figure 4.4.7 – cartographies de la température de la couche active à la cathode après 100 s de simulation en fonction du FSC, avec respectivement, **a** \rightarrow ($FSC = 2$) et **b** \rightarrow ($FSC = 1.1$)

4.4.3.2 Sensibilité à l'hygrométrie en appauvrissement d'oxygène

L'hygrométrie a une influence sur la distribution du courant. Des simulations ont été effectuées sur le modèle de la maquette à deux taux d'hygrométrie différents ($HR = 100\%$ et $HR = 0\%$) et à deux FSC différents ($FSC = 2$ et $FSC = 1.1$). Les autres conditions opératoires sont les mêmes que précédemment (Tab. 4.3.1).

L'évolution de la tension cellule en fonction du temps (pendant 100 s) pour quatre conditions opératoires différentes ($HR = 100\%$ et $FSC = 2$, $HR = 0\%$ et $FSC = 2$, $HR = 100\%$ et $FSC = 1.1$, $HR = 0\%$ et $FSC = 1.1$) sont effectuées (Fig. 4.4.8). Ces simulations confirment l'influence sur la performance d'une forte hygrométrie (Bao et al. 2006b).

Les densités de courant et la température de la CA cathodique (Fig. 4.4.9) à $t = 100$ s des simulations précédentes (Fig. 4.4.8) sont présentées.

Ces résultats sont complétés par le flux d'oxygène et la fraction molaire de vapeur

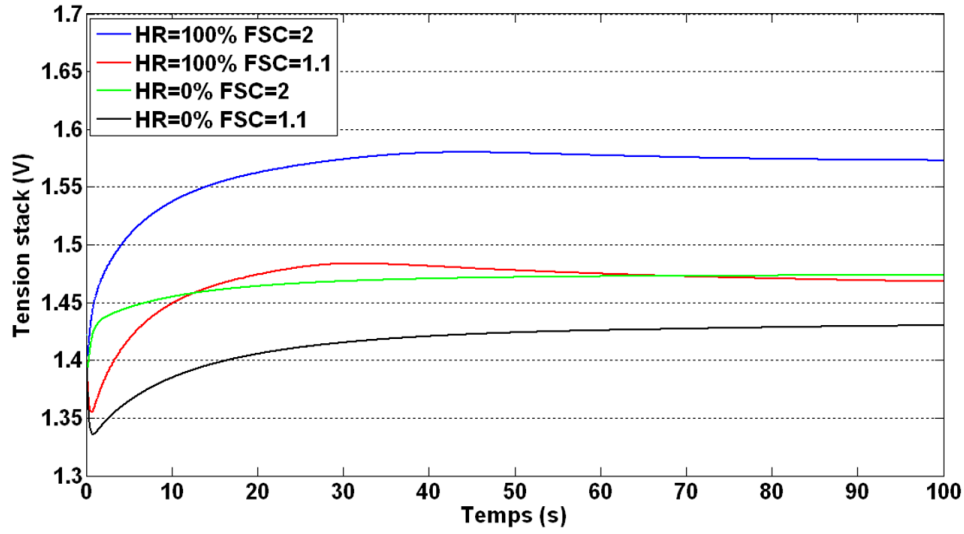


Figure 4.4.8 – évolution de la tension stack en fonction du temps pour quatre conditions opératoires différentes

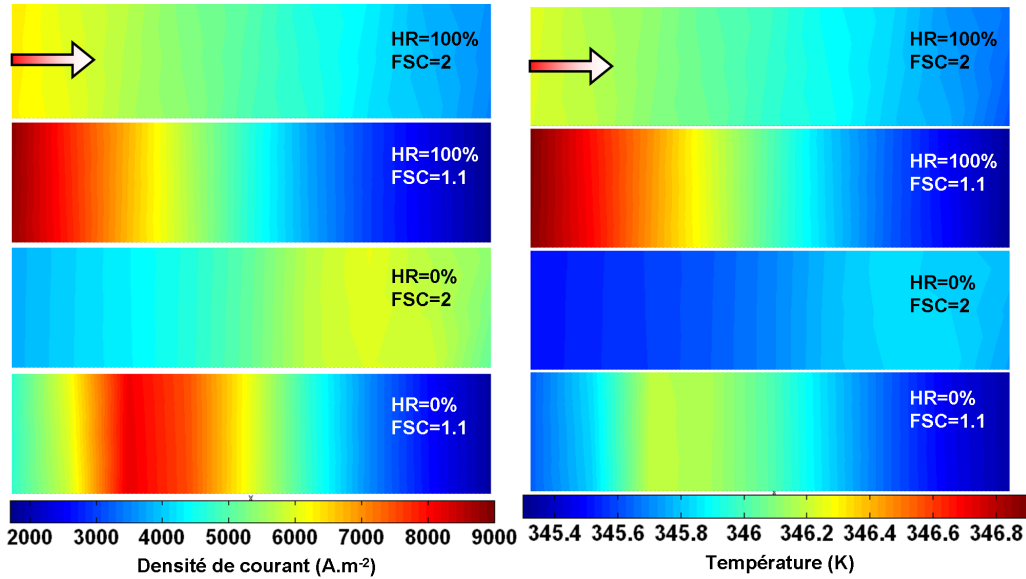


Figure 4.4.9 – densité de courant et température de la couche active cathodique

d'eau dans les canaux de la cathode (Fig. 4.4.10) ainsi que par le chargement en eau dans la membrane et la résistance de la membrane (Fig. 4.4.11).

Les principales conclusions de cette étude de sensibilité sont les suivantes :

- en gaz humide la densité de courant est plus élevée en entrée en gaz sec pour des FSC équivalents
- la distribution de la température est l'image de la distribution de la densité de courant
- à faible stœchiométrie ($FSC = 1.1$), l'hygrométrie a un rôle prépondérant dans la

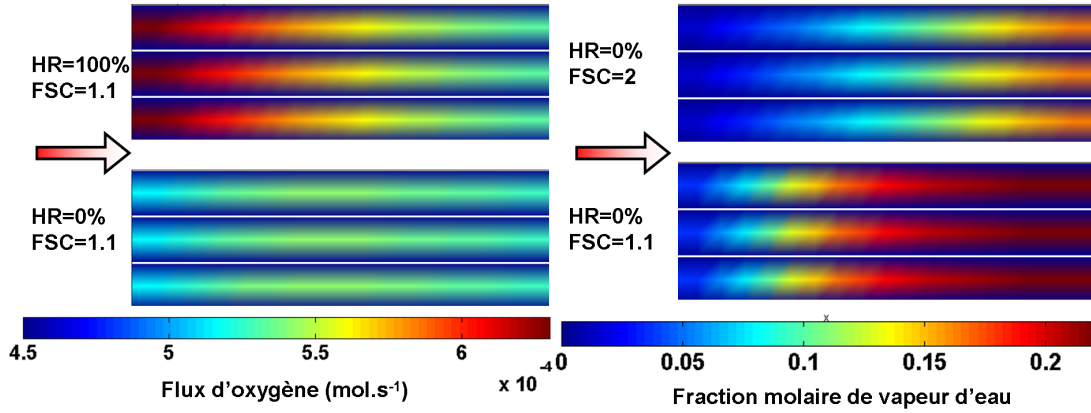


Figure 4.4.10 – flux d'oxygène (à gauche) à faible FSC pour deux hygrométries différentes et fraction molaire de vapeur d'eau (à droite) à hygrométrie nulle (gaz sec) à deux FSC différents

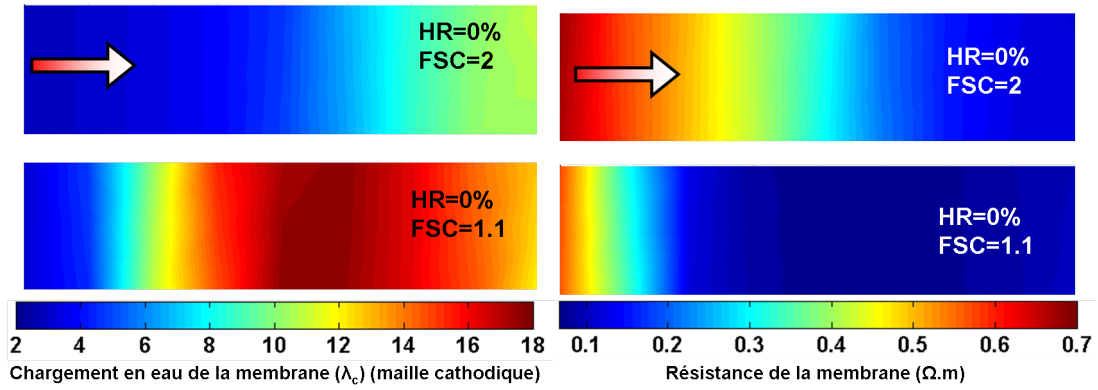


Figure 4.4.11 – chargement en eau dans la membrane côte cathodique (à gauche) et résistance de la membrane (à droite) à hygrométrie nulle pour deux FSC différents

distribution de l'oxygène dans les canaux. Quand $HR = 100\%$, le flux d'oxygène est moins homogène qu'à $HR = 0\%$.

- en gaz sec ($HR = 0\%$), un faible FSC homogénéise la distribution de la fraction molaire de vapeur d'eau dans les canaux. En effet, la densité de courant est plus importante en entrée pour $FSC = 1.1$ que pour $FSC = 2$ en gaz sec : la production d'eau est donc favorisée en entrée de la cathode et est mieux répartie le long de la cellule.
- en gaz sec ($HR = 0\%$), le chargement en eau dans la membrane est plus important à stoechiométrie faible.
- en gaz sec la résistance est très élevée en entrée de pile ($R_m > 0.1 \Omega.m$) pour un $FSC = 2$. Cette zone de forte résistance en entrée de pile est restreinte quand la stoechiométrie cathodique est faible.

Ces différents résultats confirment les interactions entre l'humidité relative, la température et la densité de courant (Maranzana et al. 2008).

En conclusion, il semble que pour travailler à hygrométrie faible, il soit préférable de diminuer la stœchiométrie cathodique pour augmenter en entrée de la cathode la densité de courant au détriment du niveau de tension global de la cellule. L'assèchement de la membrane pourrait être moins sévère. Cela pourrait être intéressant dans le cas d'un fonctionnement en bas régime par exemple. Ces tendances seraient à vérifier par des essais expérimentaux.

4.4.3.3 Conclusion sur l'évolution des conditions locale en faible stœchiométrie

En résumé, des conditions en faibles stœchiométries dans une utilisation nominale, entraînent une faible modification des variables locales du cœur de pile. L'augmentation de la densité de courant en entrée est peu importante tout comme la température et l'hygrométrie. L'évolution des conditions locales qui favoriserait certaines dégradations de l'AME ne devrait pas être sévère.

Dans certains cas précis qui doivent être mieux étudiés, une baisse de la stœchiométrie en fonctionnement à faible hygrométrie de la pile, pourrait favoriser son fonctionnement.

4.4.4 Évolution des conditions locales en sous stœchiométrie ($FSC < 1$)

4.4.4.1 Impacts d'un échelon en stœchiométrie sur la tension cellule

De nouvelles simulations avec le même modèle que précédemment ont été réalisées avec cette fois-ci un échelon en stœchiométrie de $FSC = 2$ à $FSC = 1.0$ dans les mêmes conditions opératoires qu'auparavant mais à fort courant ($I = 0.8 A.cm^{-2}$) (Fig. 4.4.12). Le passage brutal à une faible stœchiométrie peut avoir plusieurs causes comme un dysfonctionnement du compresseur ou un problème d'alimentation ou d'évacuation des gaz réactifs causé par un bouchon d'eau par exemple.

Trois zones sont définies, avant l'échelon (zone 1), pendant la chute de potentiel (zone 2) et quand le potentiel atteint zéro (zone 3).

Le potentiel chute jusqu'à zéro en un peu moins de 0.5 s. La même simulation mais à un courant de $I = 0.1 A.cm^{-2}$ ne fait chuter le potentiel que de 5% (Gerard et al. 2010).

A fort courant, la diffusion et la distribution de l'oxygène aux sites réactifs est donc un facteur déterminant dans la dynamique (retard en arrivée d'oxygène par exemple) de la pile. Ce paramètre doit être connu pour dimensionner le groupe air.

4.4.4.2 Distribution des paramètres locaux dans l'AME en sous stœchiométrie

La fraction molaire d'oxygène dans les canaux cathodiques ainsi que la densité de courant dans les trois zones définies précédemment sont présentées (Fig. 4.4.13).

En moins de 0.5 s la densité de courant va doubler à l'entrée (cathode « 1 ») passant de $8000 A.m^{-2}$ à $16000 A.m^{-2}$. Cela est dû à la fraction molaire d'oxygène dans les canaux qui est trop faible. Il n'y a plus d'oxygène dans la deuxième partie des canaux. Le courant limite de concentration est atteint et le potentiel chute.

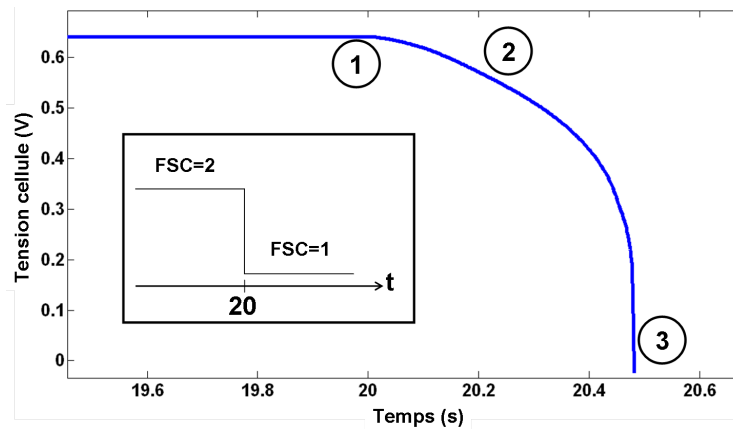


Figure 4.4.12 – évolution de la tension de cellule au moment d'un échelon de la stœchiométrie en oxygène à $I = 0.8 A.cm^{-2}$

L'impact sur la température et l'hygrométrie de la CA cathodique (Fig. 4.4.14) est important par rapport à un fonctionnement en faible stœchiométrie. La température augmente de presque $3 K$ en moins de $0.5 s$ à la cathode « 1 ». Cette surchauffe locale et rapide peut favoriser certains mécanismes électrochimiques de dégradations du cœur de pile (maturation d'Ostwald notamment (Franco and Tembely 2007)).

L'hygrométrie (à fort courant et pour une humidité relative de $HR = 50\%$ des gaz en entrée) est dans la zone 1 plus importante en sortie ($HR = 80\%$) qu'en entrée ($HR = 60\%$) (production d'eau liée à la réaction de l'ORR). L'hygrométrie en zone 3 s'est homogénéisée (entre 73% et 76%).

En conclusion, une perte de débit d'oxygène brutale qui amène le potentiel cellule à zéro entraîne une augmentation trop importante de la densité de courant en entrée de pile, provoquant une augmentation rapide de la température et de l'hygrométrie dans la zone cathode « 1 ». Les conditions locales deviennent défavorables pour la durée de vie des AME (fort courant et augmentation rapide de température).

4.4.5 Conclusions de l'impact sur les conditions locales des faibles et des sous stœchiométries en oxygène sur la pile

En faible ou en sous stœchiométrie en oxygène, deux zones distinctes, l'une enrichie et l'autre appauvrie en oxygène, appelées respectivement cathode « 1 » et cathode « 2 » ont été identifiées. L'impact sur les conditions locales est par contre différent selon ces deux cas :

- en faibles stœchiométries en oxygène, en régime permanent et nominal, l'impact sur les conditions locales est faible. Des oscillations de potentiel ont été identifiées et caractérisent des faibles appauvrissements en oxygène.
- en sous stœchiométrie en oxygène, le potentiel cellule chute jusqu'à zéro. L'augmentation de la densité de courant est importante à la cathode « 1 » ainsi que la température locale. Les modifications locales du cœur de pile sont sévères.

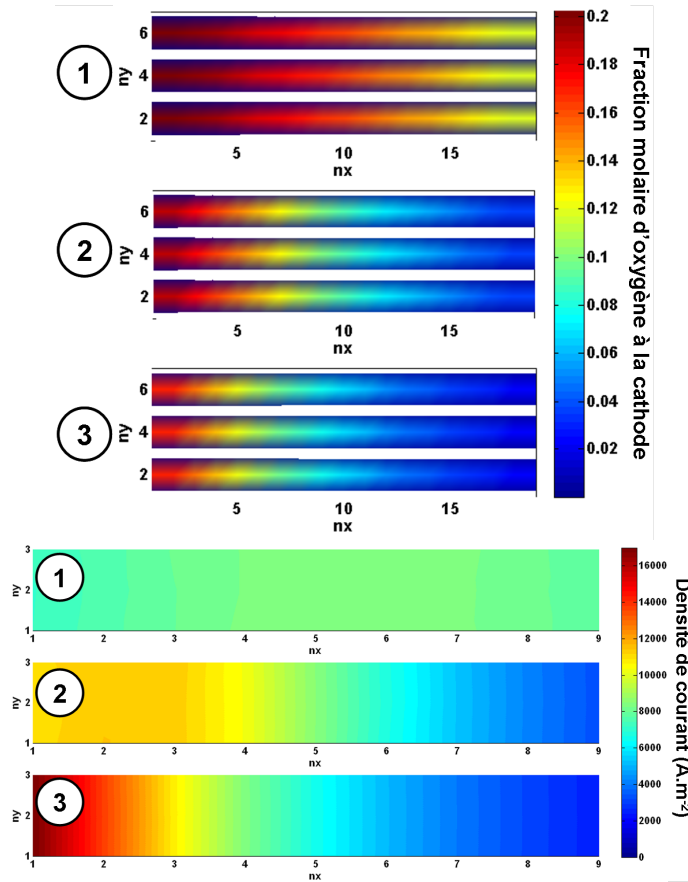


Figure 4.4.13 – évolution de la fraction molaire d'oxygène dans les canaux de la PB cathodique et de la densité de courant au niveau des trois zones définies (Fig. 4.4.12)

Pour compléter cette étude, les conséquences sur la durabilité de la pile en fonctionnement transitoire en sous stœchiométrie⁸ doivent être étudiées. La suite de l'étude va donc se focaliser sur l'impact sur les mécanismes de dégradation de la pile durant des cyclages en sous stœchiométrie.

4.5 Impacts d'un appauvrissement en oxygène sur la durabilité

Pour étudier les effets sur la durabilité de la pile en fonctionnement en sous stœchiométrie, deux tests de vieillissement sont réalisés sur des stack de technologie Genepac⁹. Le premier test a été réalisé avec un stack de 19 cellules, le second avec un stack de 6 cellules. La différence du nombre de cellule des stacks n'a pas d'influence sur les résul-

8. En sous stœchiométrie, comme la quantité d'oxygène n'est pas suffisante, seul des essais en cyclage peuvent être réalisés.

9. La technologie Genepac a été développée en partenariat entre le CEA et PSA (Antoni et al. 2007).

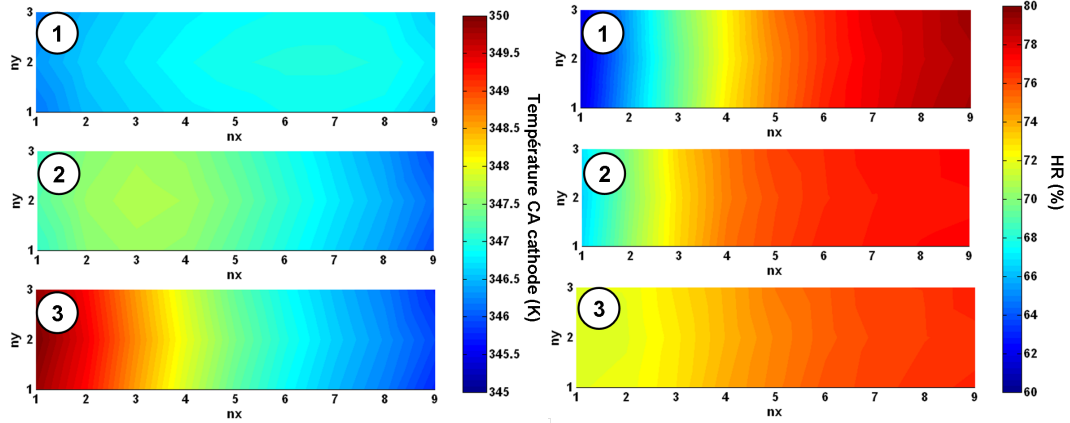


Figure 4.4.14 – température (à gauche) et hygrométrie (à droite) de la couche active cathodique pour les trois zones définies précédemment

tats¹⁰. Par rapport à la disponibilité des bancs de test lors de ces essais, il a fallu faire les essais sur une pile de plus forte puissance (19 cellules) que généralement utilisée pour des essais de durabilité (6 cellules).

4.5.1 Protocole du test en cyclage en sous stœchiométrie

Pour ces deux tests de vieillissement en cyclage en sous stœchiométrie effectués sur des stack de technologie Genepac, les AME commerciaux ont une surface de 220 cm^2 .

Les conditions opératoires des tests sont résumées dans le tableau 4.5.1.

Température de refroidissement	$T = 353 \text{ K}$
Humidité relative cathode	$HR_C = 0.5$
Humidité relative anode	$HR_A = 0.5$
Pression anodique et cathodique	$P = 1.5 \text{ bar}$
stœchiométrie cathodique	$FSC = 2$
stœchiométrie anodique	$FSA = 3$
Courant nominal	$I = 20 \text{ A}$

Table 4.5.1 – conditions nominales de fonctionnement pour les tests de vieillissement en cyclage en sous stœchiométrie en oxygène

Le cyclage sur le courant appliqué à la pile est le suivant (Fig. 4.5.1) : toutes les minutes, un pic de courant à 50 A est appliqué pendant 5 s au stack sans changer le débit d'oxygène (le débit d'hydrogène suit la demande en courant normalement). Ce qui veut dire que pendant 5 s la pile fonctionne à une stœchiométrie de $FSC = 0.8$ au lieu de 2.

Le choix de travailler à faible courant (donc à fort potentiel) permet d'éviter de se retrouver dans des zones de forte puissance lors du pic de courant et donc d'avoir

¹⁰. La technologie Genepac possède une très bonne reproductibilité des performances en fonction du nombre de cellule du stack (Bonnet et al. 2008)

d'autres phénomènes rentrant en compte dans les observations. De plus un test référence de vieillissement à $I = 20\text{ A}$ en conditions nominales et statiques a déjà été effectué au sein du CEA.

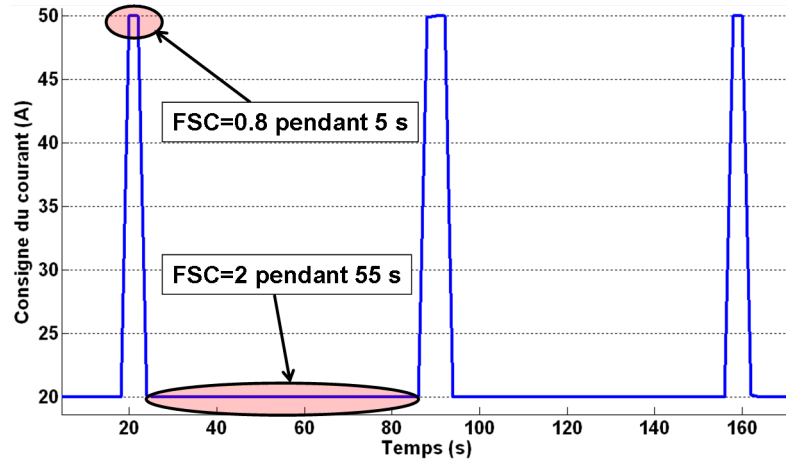


Figure 4.5.1 – consigne en courant pendant les tests en vieillissement sans changer le débit d'oxygène

4.5.2 Résultats des tests de vieillissement en cyclage en sous stœchiométrie

La durée de vie des 2 stacks a été d'environ 250 h pour le stack 19 cellules et d'environ 200 h pour le stack 6 cellules pour une durée de vie escomptée de 1000 h avec cette technologie d'AME dans ces conditions opératoires.

4.5.2.1 Résultats du stack 19 cellules

En début de vie la pile neuve a été conditionnée pendant 12 heures à $I = 110\text{ A}$ aux conditions nominales (Tab. 4.5.1) mais avec une humidité relative de 80%. Puis le cyclage en courant est appliqué.

L'évolution des 19 tensions de cellule au cours du test est présentée figure 4.5.2. Le test s'arrête à cause de la tension de la cellule 7 qui s'écroule à zéro pendant le cyclage et qui ne revient pas à sa valeur normale de fonctionnement (origine de l'arrêt banc). Le test aura duré moins de 250 h , soit environ quatre fois moins qu'escompté.

Le taux de dégradation moyen des 19 cellules est de $198\text{ }\mu\text{V.h}^{-1}$ (Fig. 4.5.3). La distribution du taux de dégradation est relativement homogène, avec les cellules 2, 3, 4, 7 et 8 qui présentent le taux de dégradation le plus élevé.

Trois courbes de polarisation (Fig. 4.5.4) ont été réalisées pendant ce test à $t = 12\text{ h}$, $t = 160\text{ h}$ et $t = 244\text{ h}$ (fin de vie). La courbe de polarisation de fin de vie n'a pas pu atteindre les forts courants. Les courbes divergent à fort courant, ce qui signifie une diminution de la diffusion dans la couche active ou/et la perte de surface active de platine.

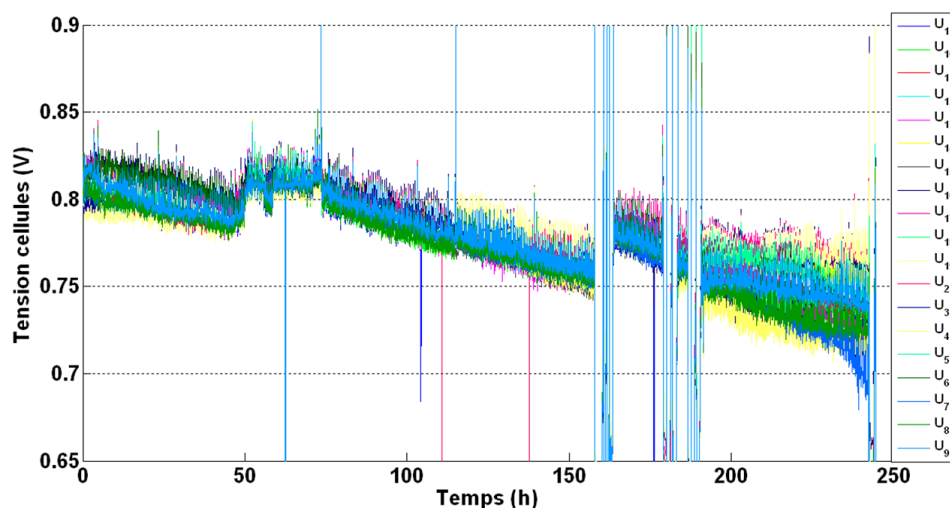


Figure 4.5.2 – évolution des tensions de cellule (moyenne sur 200 points) durant le test de vieillissement en OS

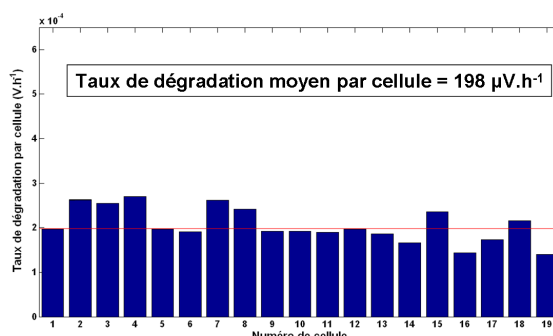


Figure 4.5.3 – taux de dégradation par cellule du stack 19 cellules à la fin du test de vieillissement

Les voltampérométries effectuées en fin de test ne sont pas exploitables. En effet les courants de perméation sont trop importants et le voltampéromètre ne peut pas imposer un courant supérieur à 90 mA.cm^2 .

4.5.2.2 Résultats du stack 6 cellules

La durée de vie du test de vieillissement en cyclage en OS du stack 6 cellules n'a été que de 200 h environ (Fig. 4.5.5). La cause de l'arrêt est similaire à celle du stack 19 cellules. La tension d'une des cellules du stack (cellule 2) reste à une tension proche de zéro après la fin de l'échelon en courant.

Le taux de dégradation par cellule est très élevé (Fig. 4.5.6), $350 \mu\text{V.h}^{-1}$ de moyenne soit 7 fois plus que le taux de dégradation dans des conditions nominales. La cellule 2 est la cellule qui a la chute de performance la plus importante ($> 500 \mu\text{V.h}^{-1}$) et la cellule 6, la moins importante ($230 \mu\text{V.h}^{-1}$).

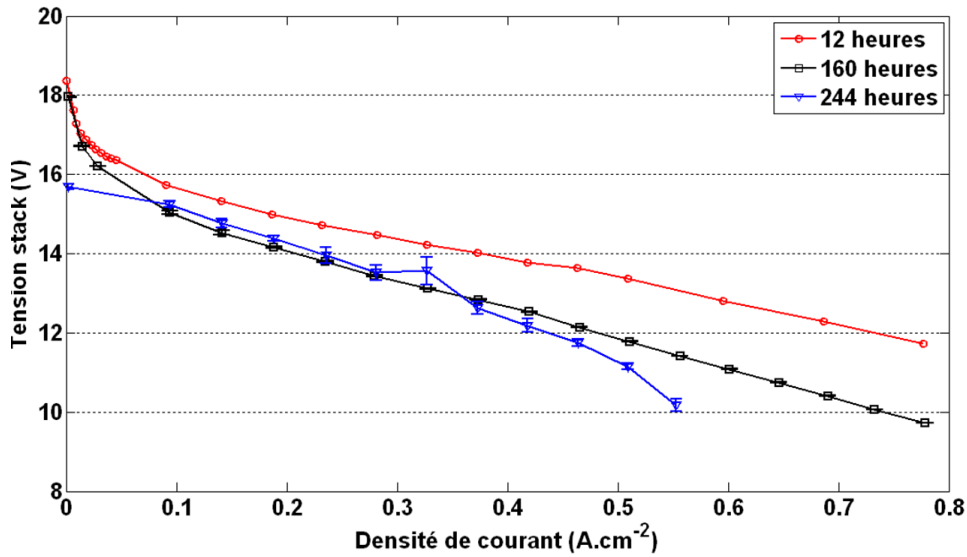


Figure 4.5.4 – courbe de polarisation à différents temps de fonctionnement du stack 19 cellules

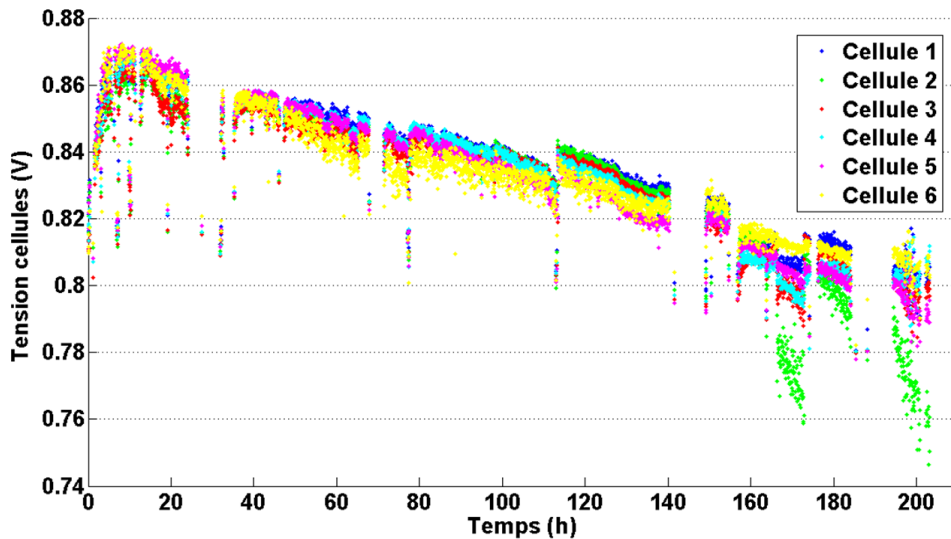


Figure 4.5.5 – évolution des tensions de cellule du stack 6 cellules (moyenne sur 100 points) durant le test de vieillissement en OS

Au total 5 courbes de polarisation ont été effectuées durant ce test (la courbe de polarisation à $t = 1 h$ a été réalisée avant le conditionnement) (Fig. 4.5.7). Les pertes de performances sont accélérées sur la fin du test. Les valeurs de l'OCV (Fig. 4.5.8) confirment cette tendance.

Néanmoins l'évolution des OCV des cellules n'est pas en adéquation avec l'évolution des tensions cellules à fort courant. Les courbes de polarisation des 6 cellules à deux temps de fonctionnement différents ($t = 27 h$ et $t = 189 h$) (Fig. 4.5.9) montrent qu'en fin de test, pour des courants moyens, la cellule 6 a les moins bonnes performances alors

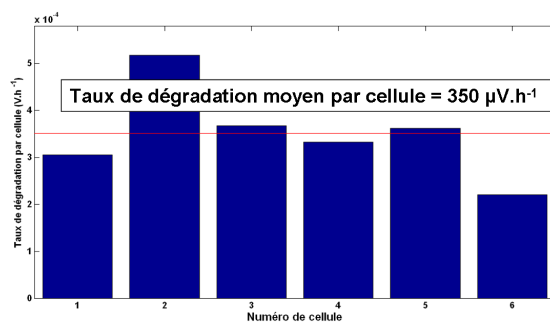


Figure 4.5.6 – taux de dégradation par cellule du stack 6 cellules à la fin du test de vieillissement

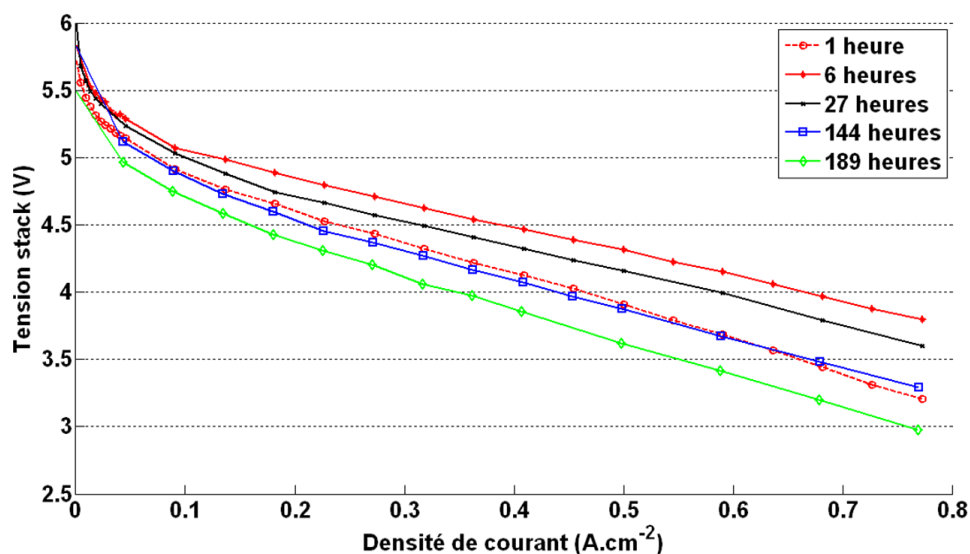


Figure 4.5.7 – courbes de polarisation du stack 6 cellules à différents temps de vieillissement

qu'à fort courant, la tension de la cellule 2 est la plus basse. Une explication est que le courant de perméation de la membrane de la cellule 2 est trop élevé.

Les résultats des voltampérométries effectuées en fin de test sont résumés dans le tableau 4.5.2. La cellule 2 étant très certainement percée, la perméation de l'hydrogène à travers la membrane est trop importante pour que le courant imposé par le voltampéromètre se stabilise.

Les courants de perméation sont très élevés en fin de test (sauf pour la cellule 6). La membrane a donc été dégradée. Par contre la résistance de membrane est restée stable. La surface de platine active a diminué fortement, en particulier pour la cellule 6 (qui est la cellule la plus performante en fin de test à faible courant et à l'OCV). Le courant de perméation faible de cette cellule lui permet d'avoir les meilleures performances sur la fin du test.

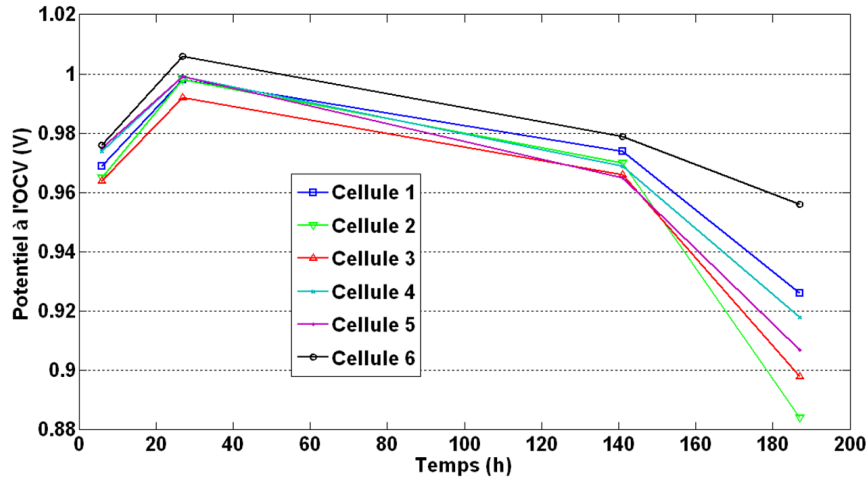


Figure 4.5.8 – évolution de l'OCV des 6 cellules durant le test de vieillissement

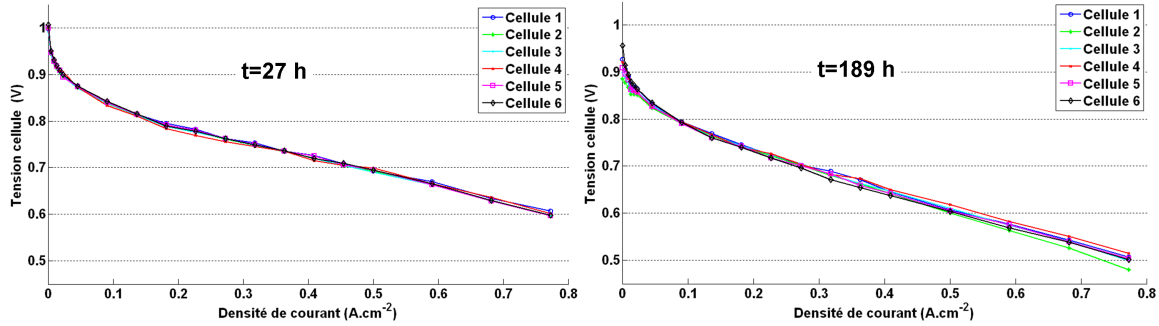


Figure 4.5.9 – courbes de polarisation des cellules à $t = 27 h$ et à $t = 189 h$

4.5.3 Impacts d'une mauvaise distribution en oxygène dans un stack

Un résultat majeur de cette étude est l'évolution des tensions de cellule au cours de ce cycle en OS. L'évolution des tensions de cellule du stack 6 cellules est présentée à différents temps de test ($t = 8 h$, $t = 185 h$ et $t = 207 h$) (Fig. 4.5.10). Il est intéressant de noter :

- en début de test, sur certains cycles, la tension des cellules ne chute pas. Les effets capacitifs (volume d'oxygène contenu dans les canaux et GDL, charges capacitatives de la double couche) seraient suffisants pour contenir la demande en courant de certaines cellules.
- dans la première moitié de test, la cellule 6 chute constamment à zéro pendant le créneau en courant alors que la cellule 2 ne chute pratiquement pas.
- en fin de test, c'est la cellule 6 qui a les meilleures performances alors que la cellule 2 a les moins bonnes.
- le test s'arrête à cause de la cellule 2. Sa tension reste inférieure au seuil de sécurité ($0.3 V$) après la fin du créneau en courant.

Cellule	Courant de perméation ($mA.cm^{-2}$)	Résistance de membrane ($m\Omega$)	Facteur de rugosité	Activité du platine ($m^2.g^{-1}$)
Valeur moyenne début de test	1.4	0.25	288	72
1	8.77	0.22	171	42.7
2	35.5	<i>ND</i>	<i>ND</i>	<i>ND</i>
3	18.5	0.21	<i>ND</i>	<i>ND</i>
4	12.1	0.19	177	44.4
5	13.04	0.20	240	60.1
6	2.05	0.26	138	34.5

Table 4.5.2 – analyse par voltampérométrie cyclique de certains paramètres des AME du stack 6 cellules en fin de vie

Les caractérisations (courbes de polarisation, voltampérométrie) ont montré que la cellule 6 avait la perméation de membrane la plus faible, mais également l'activité de platine la plus basse. Une piste d'explication de ce phénomène peut être la corrélation existant entre le potentiel élevé et les pertes de performance.

En effet, alors que la cellule 2 durant les cyclages semblait la plus performante, elle était quand même en OS pendant 5 s (très forte densité de courant) avec en même temps un potentiel cellule élevé, au contraire de la cellule 6 qui avait un potentiel très bas pendant les périodes d'OS. C'est donc le couplage entre les fortes densités de courant en entrée et le potentiel élevé de la cellule, qui a accéléré davantage les dégradations du cœur de pile.

Au vu de ces résultats, la question de la distribution du courant dans une pile avec des potentiels cellules différents se pose. En effet il serait intéressant de calculer et de mesurer si un courant circule dans des zones sans gaz réactif (cathode « 2 ») dans une cellule sous-alimentée en oxygène si les cellules adjacentes ont un fonctionnement normal.

4.5.4 Étude post mortem

Une étude post mortem a été réalisée sur les deux stacks des tests de vieillissement. Les observations entre les deux piles sont similaires. Les résultats présentés ci-dessous proviennent de la cellule 12 du stack 19 cellules.

4.5.4.1 Effets sur les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires métalliques, au démontage du stack, ont toutes présenté des traces de corrosion très importantes, en particulier sur l'anode (Fig. 4.5.11). Ces traces de corrosion ne sont jamais observées après un test de 1000 h en conditions nominales.

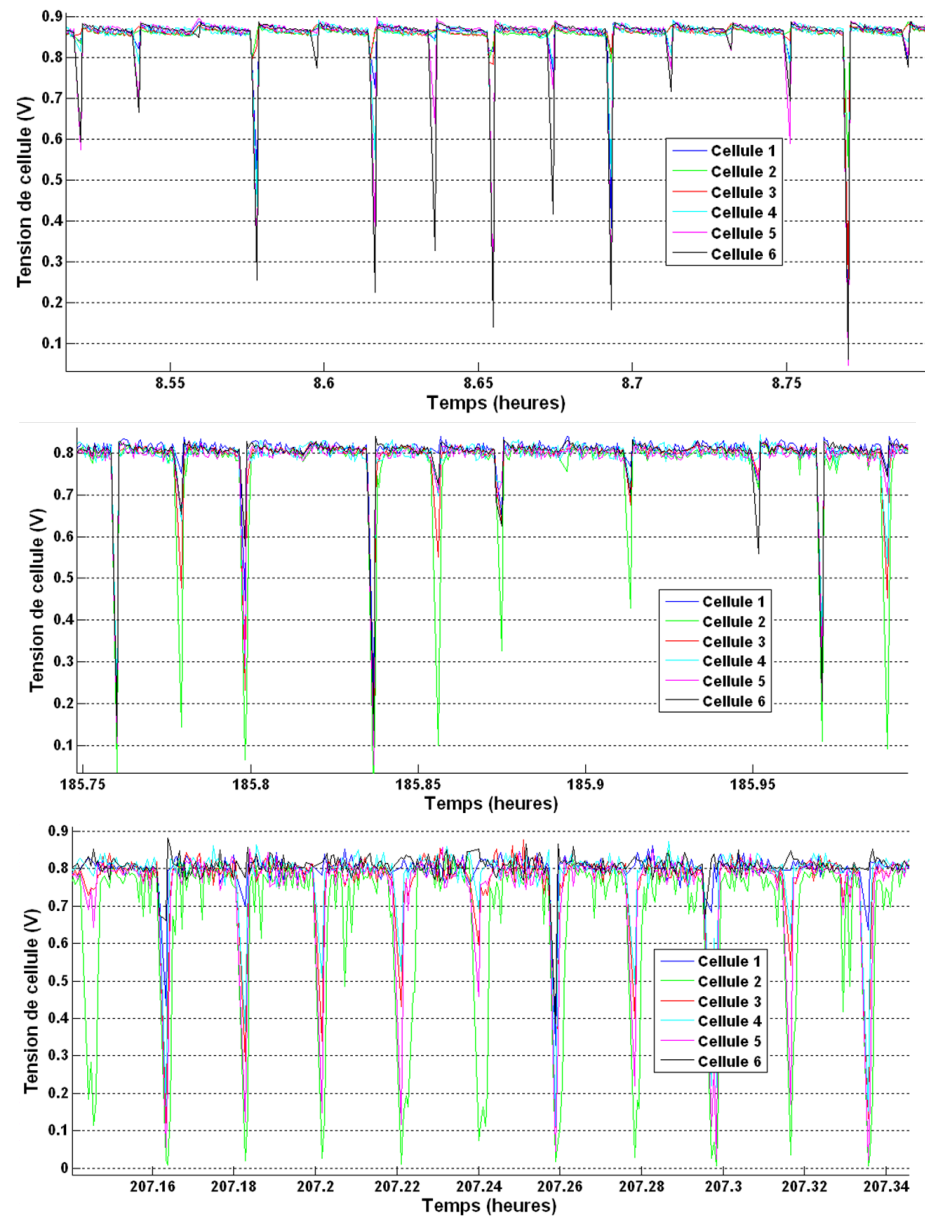


Figure 4.5.10 – évolution de la tension des 6 cellules à différents temps du test

De plus, sur toutes les PB, des traces de surchauffe observées sur les joints (changement d'aspect) témoignent d'une augmentation locale de la température située en entrée cathode.

Par contre la très forte corrosion des PB à l'anode n'est pas expliquée.

4.5.4.2 Effets sur les GDL

Des traces de dépôts métalliques au niveau des canaux des PB sont présentes sur les GDL côté anodique au niveau de la zone cathode « 1 ». Les oxydes métalliques sont essentiellement du *Fe*, *Cr* et *Ni* (Fig. 4.5.12).

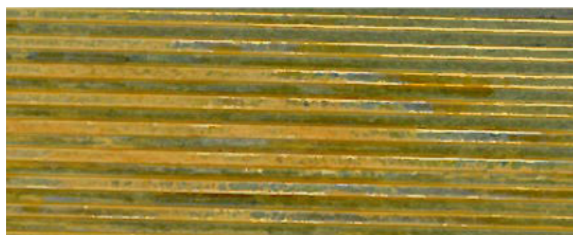


Figure 4.5.11 – zoom sur la corrosion des PB à la sortie de l'anode

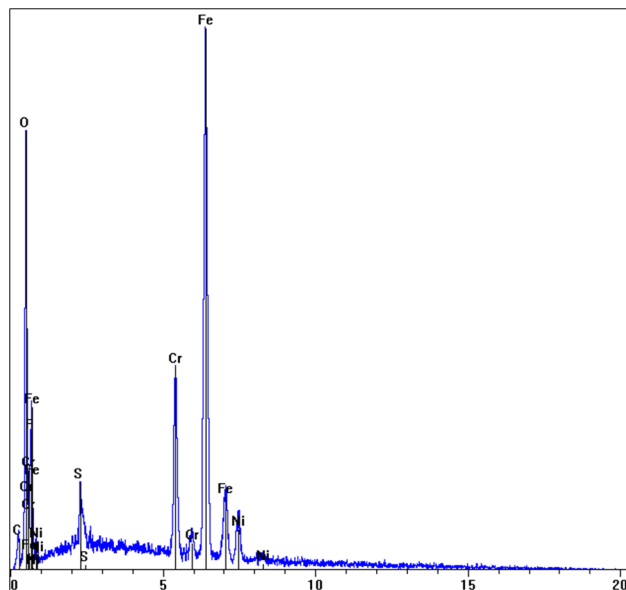


Figure 4.5.12 – spectroscopie de masse sur les traces de corrosion de la GDL

De plus au niveau de ces traces métalliques, les GDL ne sont plus hydrophobes.

4.5.4.3 Caractérisation post mortem des MEA

Deux échantillons ont été prélevés sur une des cellules (cellule 12), un dans la zone riche en oxygène (cathode « 1 ») et un dans la zone appauvrie (cathode « 2 ») (Fig. 4.5.13). Les échantillons ont été découpés dans l'épaisseur par cryo-fracture et les observations réalisées au MEB-FEG.

Bien qu'il ne soit pas possible de connaître précisément la distribution des grains de platine par cette méthode d'observation, une différence de structure de la couche active entre les deux zones est visible (Fig. 4.5.14 et 4.5.15). Il semble y avoir moins de grains de platine à la cathode « 1 » et la structure des agglomérats (grains de carbone enrobés de Nafion) paraît différente. En particulier sur la vue de dessus, les micro-pores à la cathode « 1 » sont moins nombreux et l'aspect laisse penser à une surchauffe locale.

Concernant la membrane, à la cathode « 1 », une bande de platine s'est recristallisée dans la membrane. Elle est visible sur tout l'échantillon (Fig. 4.5.16). Au contraire, à la

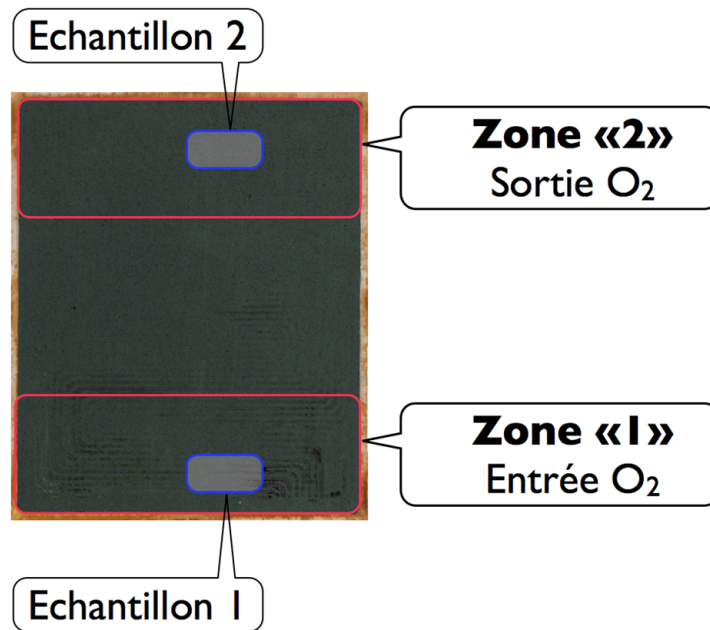


Figure 4.5.13 – emplacement des échantillons prélevés pour la caractérisation en MEB-FEG

cathode « 2 », aucune bande de platine n'est visible (seulement quelques grains peuvent apparaître). La dissolution du platine en ions Pt^{2+} à la cathode « 1 » est donc prononcée.

Concernant la variation de l'épaisseur de la membrane, d'autres échantillons préparés par enrobage, montrent que l'épaisseur de la membrane est légèrement plus faible à la cathode « 1 », passant d'une valeur nominale d'environ $25\ \mu m$ (cathode « 2 »), à $20\ \mu m$ (voire moins). Cette diminution de l'épaisseur de la membrane en entrée de pile peut être accélérée par la forte activité électrochimique de cette zone lors des cyclages en sous stoechiométrie.

4.5.4.4 Synthèse des études post-mortem

Le résumé des études post-mortem est présenté (Tab. 4.5.3)

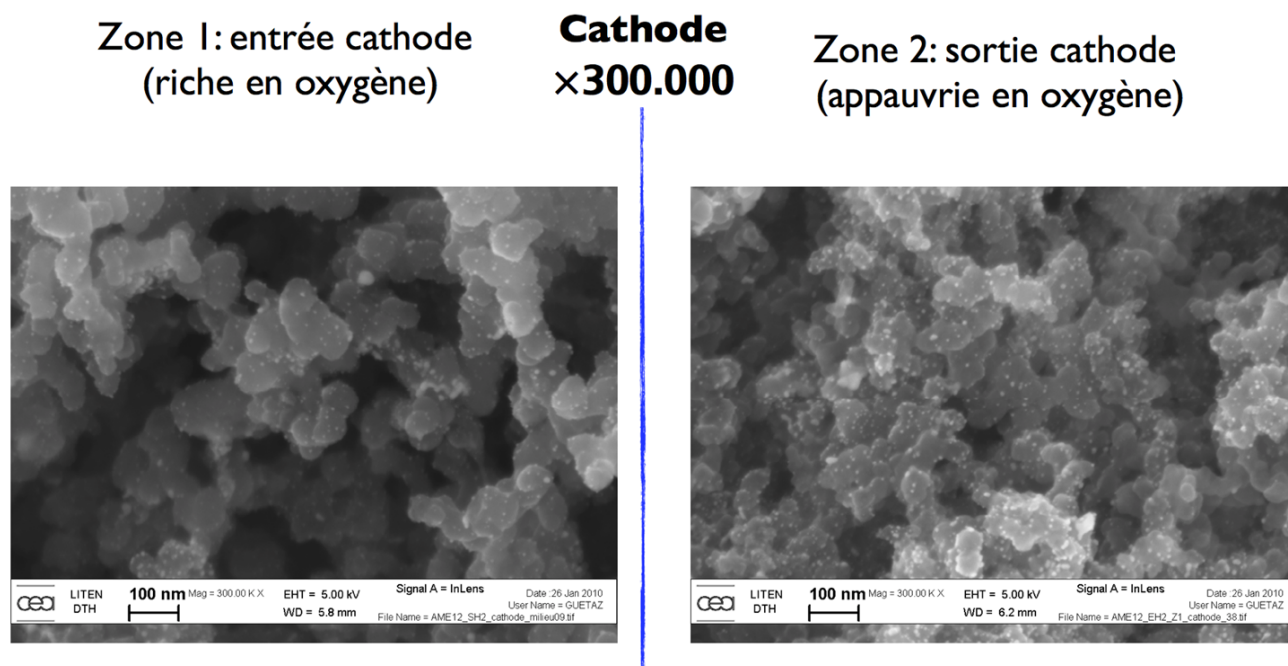


Figure 4.5.14 – couche active cathodique en MEB-FEG (grossissement 300 000) des deux zones de l'électrode (cathode « 1 » et cathode « 2 ») en vue en coupe

	Cathode « 1 »	Cathode « 2 »
Traces de corrosion PB	sévères, surtout à l'anode	léger, surtout à l'anode
Traces de surchauffe	oui	non
Épaisseur de la membrane (μm)	20 μm	25 μm
Bande de platine dans la membrane	oui	non
Structure de la CA	moins de platine, structure des pores et agglomérats de carbone différents	normale

Table 4.5.3 – résumé de l'étude post mortem

4.5.5 Conclusion sur l'impact des sous-stœchiométries en oxygène sur la pile

La sous-stœchiométrie en oxygène ($FSC < 1$) bien que faisant chuter le potentiel cellule à zéro, a un très fort impact sur la durabilité de la pile. Les conditions locales (densité de courant, température) sont très élevées à la cathode « 1 ». Cette zone est très fortement dégradée (PB et AME). De plus la non homogénéité des tensions cellules dans un stack en OS peut encore accentuer les dégradations irréversibles.

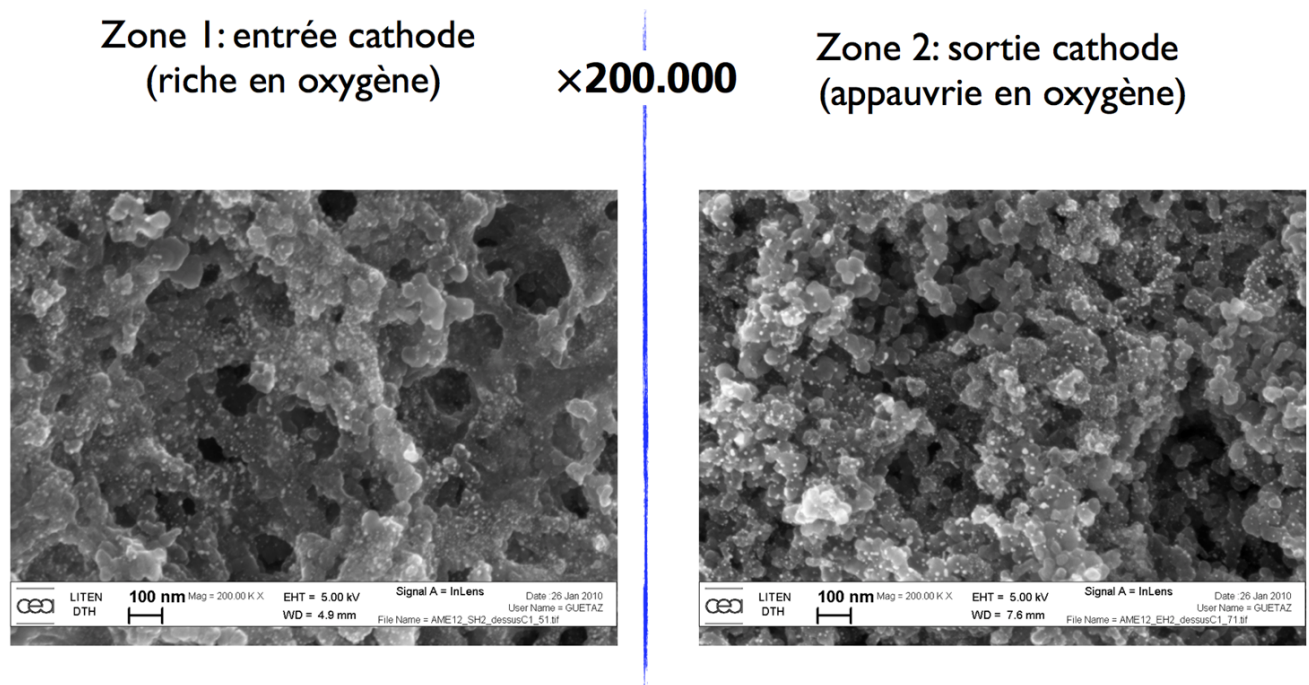


Figure 4.5.15 – couche active cathodique en MEB-FEG (grossissement 200 000) des deux zones de la cathode, en vue de dessus

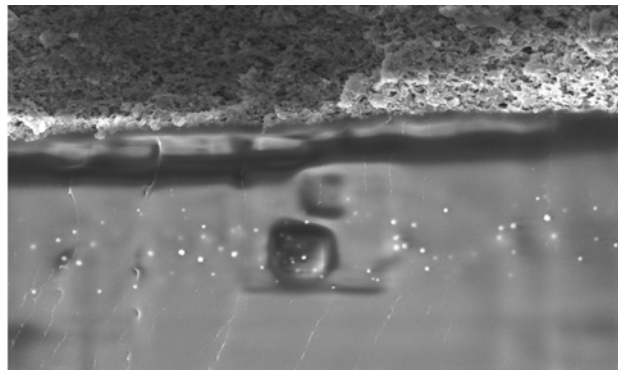


Figure 4.5.16 – particules de platine cristallisées dans la membrane de la cathode « 1 »

4.6 Conclusion générale sur l'appauvrissement en oxygène

L'étude d'un appauvrissement en oxygène à la cathode sur la performance et la durabilité a été étudiée. En particulier la différence entre faible et sous-stœchiométrie a été faite. Les principales conclusions de ces deux régimes sont :

en faible stœchiométrie en régime permanent :

- pour des $FSC \geq 1.2$, la baisse de performance est faible. Ce qui veut dire qu'un optimum entre le débit d'air et la performance du stack doit être trouvé pour

diminuer la consommation des auxiliaires du groupe air (moto-compresseur). Cet optimum peut être inférieur à $FSC = 1.5$

- les conditions locales ne sont pas sévères pour l'AME
- des oscillations de potentiel caractéristique d'un OS peuvent apparaître. Ces oscillations peuvent servir d'indicateur à une approche diagnostique pour adapter le contrôle commande en conséquence
- l'influence de l'hygrométrie sur la distribution de courant est confirmée. Une utilisation en gaz sec associée avec une stœchiométrie en oxygène faible pourrait dans certaines configurations (fonctionnement de la pile en sous régime par exemple) être favorable.

en sous-stœchiométrie en régime transitoire :

- les conditions locales à la cathode « 1 » sont très sévères pour la durabilité de la pile
- des dégradations irréversibles apparaissent sur les PB et les AME

L'appauvrissement en oxygène doit donc être évité dans la plupart en cas. Spécialement en cas de variations rapides et de fortes amplitudes de la charge, il est indispensable d'adapter la dynamique de la réponse du compresseur par un contrôle commande adapté. Une autre solution serait de limiter les variations de courant sur la pile en s'adaptant aux constantes de temps de la dynamique du compresseur. Une hybridation du système par des batteries ou des super-capacités est donc nécessaire.

Cependant il semble pertinent de faire d'autres études sur les faibles stœchiométries en oxygène pour des piles alimentées en gaz sec.

D'autres études doivent également être réalisées pour comprendre la très forte corrosion des plaques bipolaires lors d'un appauvrissement sévère en oxygène . De plus, ces essais mettent en avant la nécessité de ne pas travailler exclusivement sur des tests mono-cellules pour comprendre les mécanismes de dégradation du cœur de pile.

CHAPITRE 5

INTERACTIONS CŒUR DE PILE/CONVERTISSEUR : IMPACTS DES OSCILLATIONS DE COURANT SUR LES PERFORMANCES ET LA DURABILITÉ DE LA PAC

5.1 Introduction

Au chapitre 2, l'importance dans certaines architectures systèmes, d'avoir recours à un convertisseur DC/DC entre le stack et le bus continu a été montrée. En particulier, quand la PaC alimente une charge présentant des variations rapides comme dans les applications transport, une tension constante en sortie de pile ne peut pas être garantie. Ainsi le convertisseur ne sert pas uniquement d'élévateur de tension, mais également de stabilisateur de tension. Pour réduire les oscillations de courant générées par le convertisseur, des filtres passifs ou actifs sont développés. Néanmoins la taille et le coût de ces auxiliaires doivent être optimisés.

La compréhension de l'impact des oscillations de courant sur les performances et la durabilité de la pile doit être mieux comprise pour dimensionner plus facilement les convertisseurs et les éventuels filtres associés.

Dans ce chapitre, les interactions entre le convertisseur statique et la PaC sont étudiées principalement par un test de durabilité avec oscillations de courant haute fréquence et un test de durabilité référence. Ces essais expérimentaux sont couplés avec une étude numérique.

5.2 État de l'art

Le convertisseur DC/DC génère, de par sa nature, des oscillations de courant à des fréquences supérieures à 10 kHz (Fontes 2005). Il est admis dans le cahier des charges de conception de convertisseurs dédiés aux PaC de ne pas dépasser 10 % d'amplitude sur les oscillations de courant (Testa et al. 2009). Pour conserver un rendement élevé ($> 90\%$) des convertisseurs, des solutions de filtrage passif ou actif sont souvent proposés (Testa et al. 2009, Grotsch et al. 2009).

Néanmoins l'impact sur la durabilité n'est pas encore bien compris. Les études soulignent la plus forte influence des oscillations de courant basse fréquence (120 Hz) sur la durée de vie que les hautes fréquences, mais sans en expliquer les mécanismes (Fontes et al. 2007, Choi et al. 2006). Une autre étude (Wahdame et al. 2008) montre qu'il existe une certaine sensibilité des oscillations de courant sur la durabilité de la pile malgré le fait qu'il n'y ait pas d'impact direct sur la performance. De plus ils démontrent que les oscillations de courant sont filtrées dans la pile par la capacité de double couche, mais pas par la membrane. En particulier l'étude de Fontes (Fontes 2005) montre qu'en théorie les pertes joules de la membrane ne sont augmentées que de 0.33 % pour une ondulation triangulaire de 20 %. Néanmoins il n'exclut pas des pertes supplémentaires dans la membrane et la couche active.

Il apparaît donc nécessaire de mieux comprendre l'impact sur les performances et la durabilité de la pile des oscillations de courant haute fréquence.

5.3 Tests de durabilité

Deux tests de durabilité longue durée ont été réalisés, un test référence (test « 1 ») et un test avec oscillations de courant haute fréquence (test « 2 »). L'objectif de ces tests est de fonctionner sans interruption pendant 1000 h (limite usuelle en fonctionnement nominal avec cette génération d'AME).

5.3.1 Protocole des tests de vieillissement

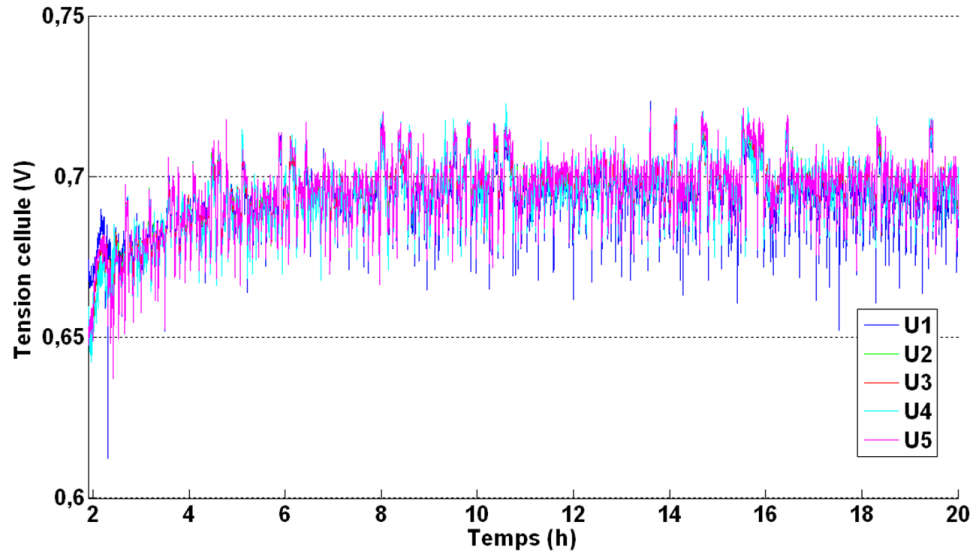
5.3.1.1 Conditions des tests

Les stacks de 5 cellules sont issus de la technologie CEA Genepac avec des AME de 220 cm^2 . Le banc de test utilisé est le banc 1 kW de FCLAB (Annexe B). Les conditions opératoires nominales pour les deux tests sont décrites dans le tableau 5.3.1.

Les oscillations de courant imposées au test « 2 » sont un signal triangulaire¹ de fréquence $f = 5\text{ kHz}$ et d'amplitude $\Delta I = 20\%$. La fréquence du signal imposé est inférieure aux fréquences usuelles de commutation de convertisseur élévateur (de 10 à 20 kHz) à cause de la limitation du générateur de fréquence utilisé. Néanmoins la gamme de fréquence utilisée pour notre test est suffisamment élevée pour être représentative de la réalité. Concernant la valeur de l'amplitude du courant, elle représente une valeur haute maximale pour les convertisseurs élévateurs.

1. Les harmoniques de courant générés par un hacheur élévateur sont de forme triangulaire.

Température de refroidissement	$T = 348\text{ K}$
Humidité relative cathode	$HR_C = 0.5$
Humidité relative anode	$HR_A = 0.5$
Pression anodique et cathodique	$P = 1.5\text{ bar}$
Stœchiométrie cathodique	$FSC = 2$
Stœchiométrie anodique	$FSA = 1.5$
Courant nominal	$I = 110\text{ A}$

Table 5.3.1 – conditions opératoires nominales des tests de durabilité**Figure 5.3.1** – évolution des tensions cellules du stack du test référence pendant le conditionnement (moyennée tous les 10 points)

A noter que dans ces deux tests la cellule 1 correspond à la cellule au niveau du pôle positif et la cellule 5 à la cellule au niveau du pôle négatif qui correspond également à l'entrée et à l'évacuation des gaz réactifs.

5.3.1.2 Le conditionnement

Les deux piles ont été montées et conditionnées au CEA sur le banc Pacific (Annexe B). Le conditionnement consiste à faire fonctionner la pile neuve pendant au minimum 6 h à une hygrométrie élevée ($RH_C = RH_A = 80\%$) aux conditions nominales (Tab. 5.3.1) afin d'hydrater les AME neuves et sèches. Les tensions cellules augmentent de 50 mV environ (Fig. 5.3.1) en 6 h de conditionnement. Ensuite la tension est stabilisée. Une courbe de polarisation termine le protocole.

Des voltampérométries sont effectuées sur chaque cellule avant le début du test (après le conditionnement) et après le test, en fin de vie.

Caractérisation	Conditions opératoires
Courbe de polarisation $P5T75$	$P = 1.5 \text{ bar}, T = 75^\circ\text{C}$
Courbe de polarisation $P8T75$	$P = 1.8 \text{ bar}, T = 75^\circ\text{C}$
Courbe de polarisation $P2T75$	$P = 1.2 \text{ bar}, T = 75^\circ\text{C}$
Courbe de polarisation $P5T55$	$P = 1.5 \text{ bar}, T = 55^\circ\text{C}$
EIS 110 A	$I = 110 \text{ A}$
EIS 170 A	$I = 170 \text{ A}$
EIS 60 A	$I = 60 \text{ A}$

Table 5.3.2 – conditions opératoires des différentes caractérisations

5.3.1.3 Les caractérisations

Des caractérisations sont effectuées chaque semaine sur les piles pour évaluer l'évolution de certains paramètres (résistance de membrane, boucles capacitives, OCV). Quatre courbes de polarisation à différentes conditions opératoires et trois EIS à différents courants sont réalisées (Tab. 5.3.2). Les différentes courbes de polarisation servent en particulier à identifier certains paramètres du modèle.

Les EIS étant fonction du courant appliqué, il est intéressant de connaître l'évolution à faible courant ($J = 0.27 \text{ A.cm}^{-2}$ (60 A)), à courant nominal ($J = 0.5 \text{ A.cm}^{-2}$ (110 A)) et à fort courant ($J = 0.77 \text{ A.cm}^{-2}$ (170 A)).

La plage de fréquence de balayage des EIS varie entre 5 kHz et 10 mHz . Pour les courbes de polarisation, le courant varie en rampe décroissante pendant 20 mn de $I = 170 \text{ A}$ à $I = 0 \text{ A}$.

5.3.1.4 Les dégradations réversibles et irréversibles

Dans notre étude nous distinguons les dégradations réversibles des dégradations irréversibles comme défini au chapitre 2.

Les dégradations réversibles correspondent à la chute de potentiel durant une période de fonctionnement en continu, avant récupération des pertes réversibles lors d'un fonctionnement de la pile spécifique (arrêt, courbe de polarisation, cycle régénératif par exemple).

Les dégradations irréversibles correspondent à la chute de potentiel entre deux instants de fonctionnement donnés après la récupération des pertes réversibles.

Nous définissons le taux de dégradations ($\mu\text{V.h}^{-1}$) comme la pente moyenne de la chute de potentiel à un courant donné durant une période définie.

5.3.2 Résultats du test référence

Le test référence a duré 930 h en continu, c'est-à-dire sans compter les différentes caractérisations durant le test.

L'arrêt de la pile s'est terminé normalement (il n'y a pas eu de rupture de membrane) bien que les performances en fin de vie soient très faibles pour certaines cellules. Sept ca-

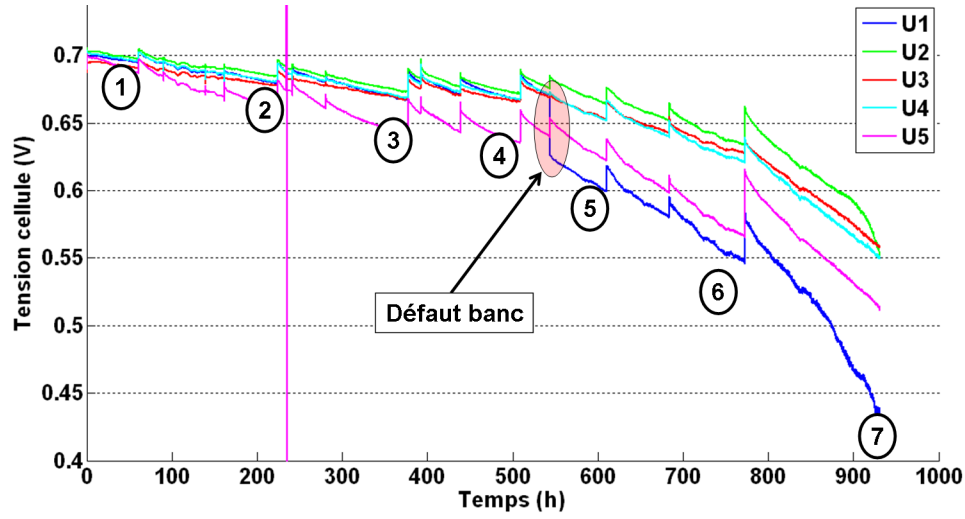


Figure 5.3.2 – évolution des tensions de cellule du test référence

ractérisations ont été effectuées pendant le test suivant le protocole défini précédemment (Tab. 5.3.2).

5.3.2.1 Évolution des tensions cellules

L'évolution des tensions cellules (Fig. 5.3.2) est uniforme pour les cellules jusqu'à un défaut banc², à part pour la cellule 5 dont la tension diverge. La chute des tensions de cellule s'accélère les 100 dernières heures du test. En particulier on peut noter que la tension de la cellule 2, qui est la plus performante pendant pratiquement tout le test, s'écroule sur les dernières heures.

Le taux de dégradation irréversible par cellule sur les 550 premières heures de test (avant le défaut banc) est conforme aux valeurs usuelles de cette technologie, c'est à dire une perte de potentiel entre 40 et $45 \mu V.h^{-1}$ par cellule (Fig. 5.3.3). Seule la cellule 5 a un taux de dégradation deux fois plus élevé. Cela est certainement dû à une mauvaise performance initiale de l'AME.

5.3.2.2 Courbes de polarisation

Les différentes courbes de polarisation du test référence pour les conditions $P5T75$ à différents temps de fonctionnement (Fig. 5.3.4) montrent la décroissance progressive des performances en fonction du vieillissement de la pile. La courbe à $t = 0 h$ est la courbe de polarisation effectuée lors de la fin du conditionnement, sur un banc de test différent de celui utilisé pour le test de durabilité. L'écart important entre $t = 0 h$ et $t = 60 h$ peut donc s'expliquer par ce changement.

La courbe de polarisation à $t = 930 h$ ne démarre pas à $170 A$ mais à $140 A$ à cause de la chute de tension de la cellule 1 qui est très importante ($< 0.3 V$) (Fig. 5.3.5). De

2. Le défaut banc a provoqué une sous alimentation en hydrogène (FS) sans arrêt de la charge pendant quelques secondes. La cellule 1 (dernière cellule alimentée par les gaz) a perdu $50 mV$ de potentiel.

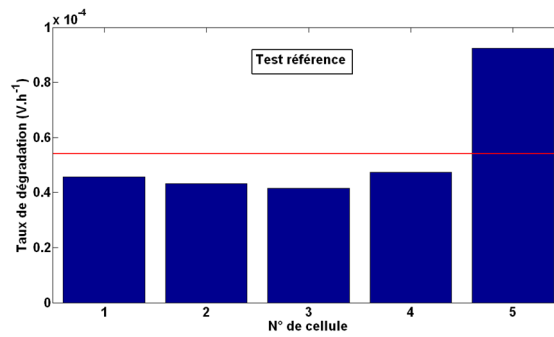


Figure 5.3.3 – taux de dégradation des différentes cellules du test référence à 550 h de test

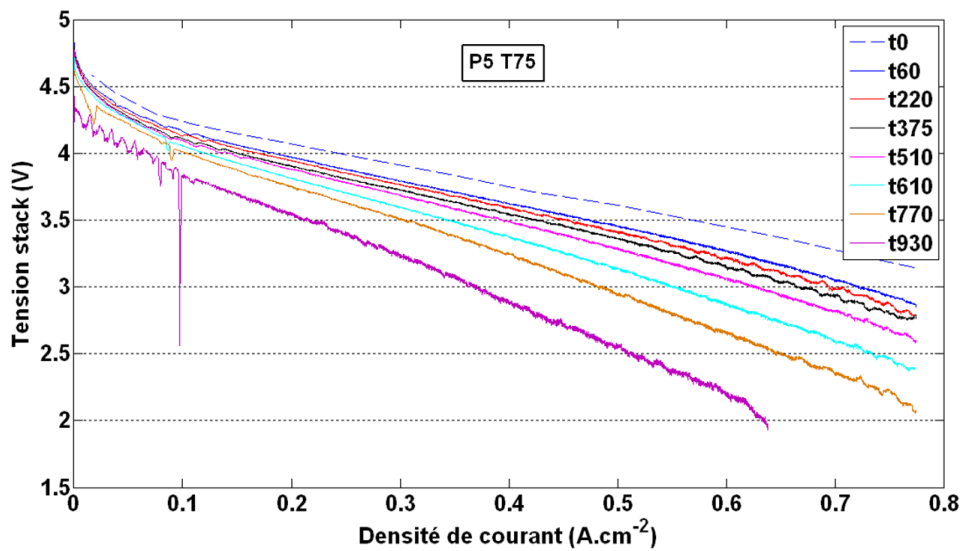


Figure 5.3.4 – courbes de polarisation du stack P5T75 du test référence

plus, en fin test, la cellule 1 a un *OCV* très faible et instable (oscillations du potentiel). Ceci est révélateur d'une perméation de membrane élevée.

Les autres courbes de polarisation effectuées aux autres conditions (*P2T75* et *P8T75*) montrent les mêmes tendances.

5.3.2.3 EIS

Les EIS effectués aux bornes du stack (prise en compte des 5 cellules) durant ce test de référence sont cohérents avec un vieillissement classique d'une PaC.

Les spectres à 110 A sont présentés figure 5.3.6. L'augmentation de 58 % de la boucle capacitive basse fréquence met en évidence les pertes par diffusion de la couche active (passage de 12 mΩ à 19 mΩ). La première boucle capacitive moyenne fréquence augmente également légèrement. Par contre la fréquence caractéristique reste identique pour tous les spectres ($f_C = 2.78 \text{ Hz}$). La résistance de membrane augmente en passant de 2.99 mΩ en début de test à 3.65 mΩ en fin de test.

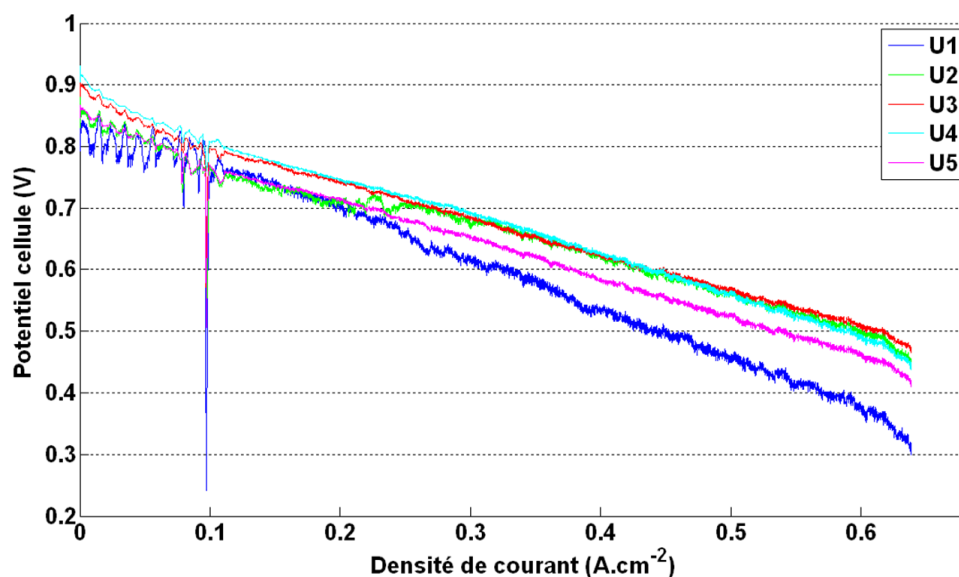


Figure 5.3.5 – courbes de polarisation $P5T75$ des différentes cellules à $t = 930 h$

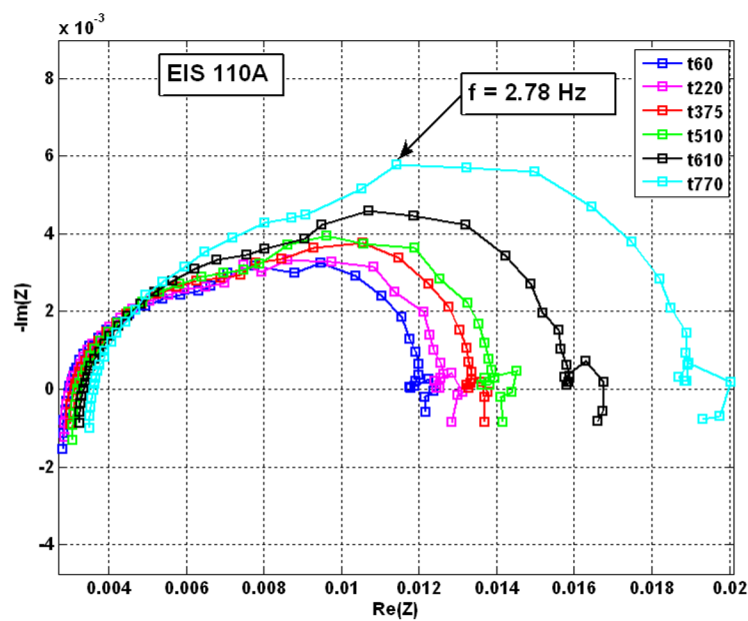


Figure 5.3.6 – différents EIS en fonction du temps à 110 A de la pile du test référence

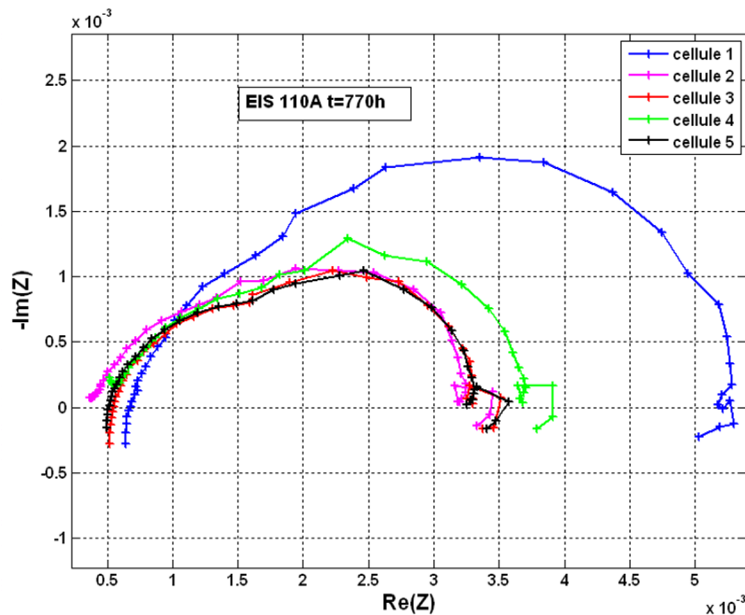


Figure 5.3.7 – EIS à 110 A des différentes cellules du test références à $t = 770 h$

Les EIS effectués par cellule à $t = 770 h$ (Fig. 5.3.7), soit après le défaut banc qui a affecté en particulier la cellule 1 montrent les dégradations irréversibles de la cellule 1. En effet, les spectres d'impédances sont relativement groupés pour les différentes cellules, alors que celui de la cellule 1 à une résistance de membrane de 30 % plus importante que les autres cellules et une boucle capacitive basse fréquence qui a augmentée de 60 %.

Au vu des résultats des EIS des cellules, il faut donc pondérer l'évolution des spectres du stack (Fig. 5.3.6) à partir de $t = 610 h$. Une contribution importante est à attribuer à la dégradation accidentelle de la cellule 1.

5.3.2.4 Voltampérométrie

Les résultats des voltampérométries effectuées en début et fin de test (Tab. 5.3.3) indiquent :

- une augmentation significative du courant de perméation de la membrane
- une faible augmentation de la résistance de la membrane
- une diminution de la surface active de platine particulièrement importante pour les cellules 1 et 2

Il est intéressant de noter que la cellule 5, la moins performante durant le test (avant le défaut banc qui a impacté la cellule 1), probablement à cause de sa faible activité de platine au départ ($70.19 m^2.g^{-1}$), a l'activité de platine la plus élevée à la fin du test ($51.57 m^2.g^{-1}$). Ce résultat, bien que non confirmé par une étude post-mortem, peut être une piste d'explication qui mettrait en relation le taux de dégradation de la surface active de platine avec le potentiel de cellule.

Les résultats des voltampérométries sont en adéquations avec l'évolution des tensions cellules.

Cellule	Courant de perméation (mA.cm ⁻²)		Résistance de membrane (mΩ)		Facteur de rugosité		Activité du platine (m ² .g ⁻¹)	
	début test	fin test	début test	fin test	début test	fin test	début test	fin test
1	2.04	6.82	0.27	0.37	344.24	99.57	86.06	24.89
2	2.05	10	0.19	0.36	339.76	78.57	84.94	19.64
3	2.05	4.09	0.19	0.37	329.32	169.26	82.33	42.31
4	2.14	4.09	0.17	0.36	323.24	174.83	80.81	43.70
5	2.22	15.91	0.20	0.25	280.76	206.28	70.19	51.57

Table 5.3.3 – analyse par voltampérométrie cyclique du stack « 1 » des 5 cellules en début et fin de vie

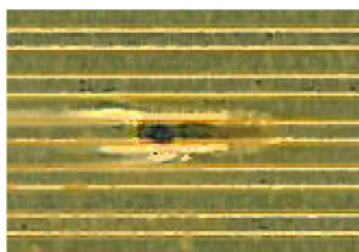


Figure 5.3.8 – trace d'un point chaud sur la plaque bipolaire causé par un percement de la membrane de la cellule 4 de la pile du test en oscillation de courant

5.3.3 Résultats du test en oscillations de courant

Le test en oscillations de courant a duré moins de 600 h. L'arrêt du test a été causé par le percement de la membrane de la cellule 4 (trace d'un point chaud sur les PB anodiques et cathodiques (Fig. 5.3.8)).

Quatre protocoles de caractérisation ont été effectués (suivant le tableau 5.3.2) à $t = 0$ h, $t = 160$ h, $t = 315$ h et $t = 450$ h. A cause de la membrane percée, aucune autre caractérisation n'a pu être effectuée en fin de test, à part des voltampérométries.

5.3.3.1 Évolution des tensions cellules

L'évolution des tensions cellules du test en oscillations de courant (Fig. 5.3.9) n'est pas uniforme. La cellule 2 diverge rapidement et présente les moins bonnes performances. Les cellule 1, 3 et 5 sont les plus performantes jusqu'à la caractérisation 4. En fin de test, la chute de potentiel de toutes les cellules, exceptée la cellule 5, est plus rapide que précédemment. Aucun indice ne pouvait présager une rupture prématurée de la membrane de la cellule 4.

Les oscillations de potentiel en début de test jusqu'à 300 h sont causées par un défaut d'un purgeur du banc sur le circuit cathodique. L'évacuation de l'eau liquide se fait brutalement et provoque une perte de pression à la cathode (Fig. 5.3.10). Ceci entraîne également une variation faible de l'humidité relative à la cathode.

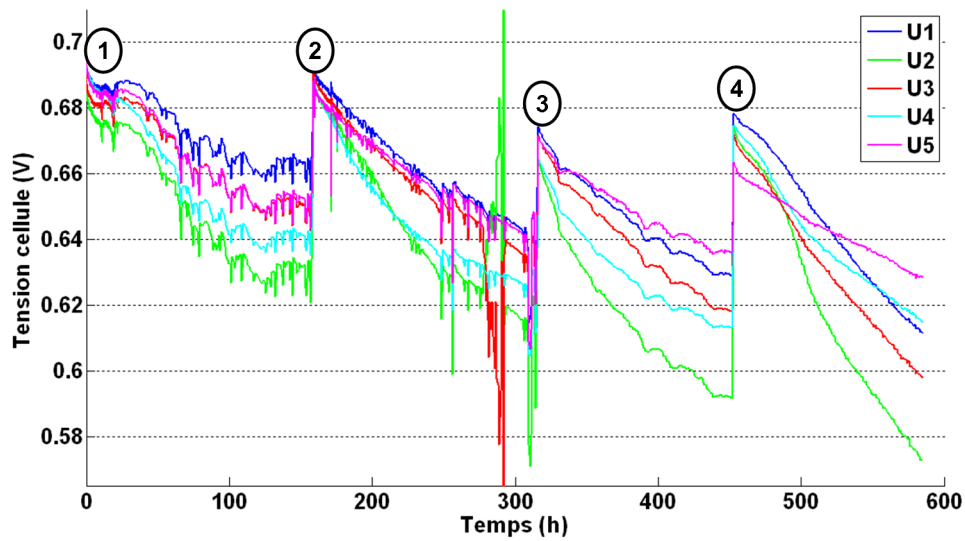


Figure 5.3.9 – évolution des tensions cellules du test en oscillation de courant

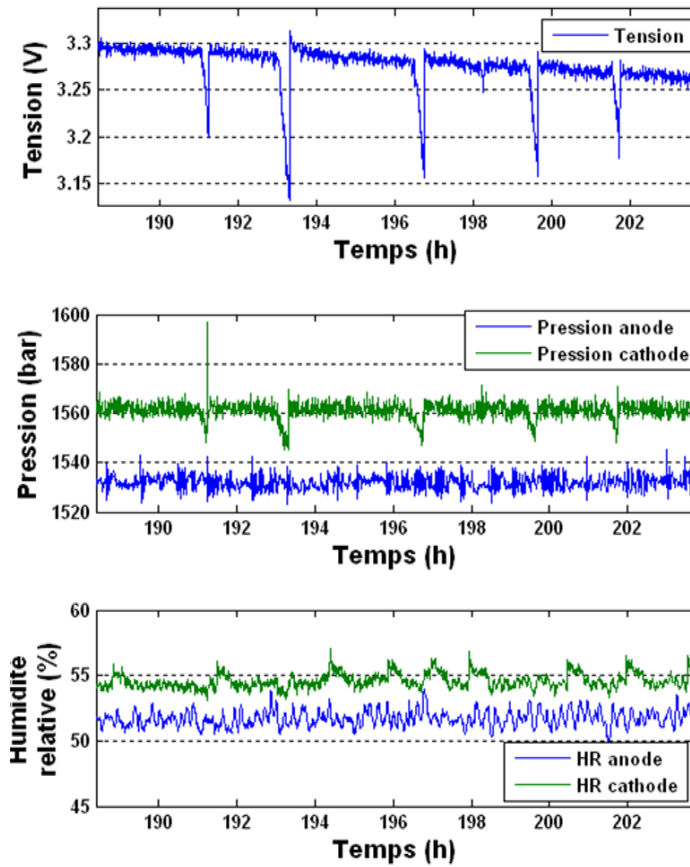


Figure 5.3.10 – zoom sur la tension stack (haut), les pressions anodiques et cathodiques (milieu) et les hygrométries de l'anode et la cathode (bas) pendant les oscillations de tension causées par un défaut banc

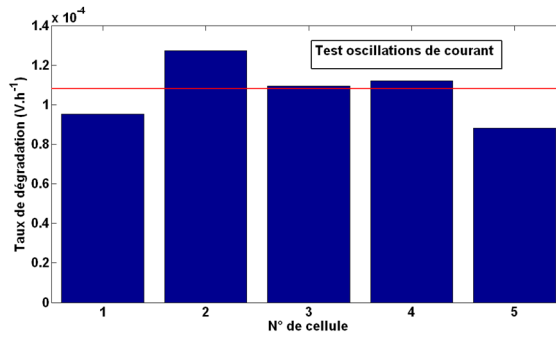


Figure 5.3.11 – taux de dégradation des différentes cellules du test en oscillations de courant

Cellule	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4
1	$188 \mu V.h^{-1}$	$323 \mu V.h^{-1}$	$333 \mu V.h^{-1}$	$500 \mu V.h^{-1}$
2	$313 \mu V.h^{-1}$	$452 \mu V.h^{-1}$	$519 \mu V.h^{-1}$	$769 \mu V.h^{-1}$
3	$219 \mu V.h^{-1}$	$290 \mu V.h^{-1}$	$407 \mu V.h^{-1}$	$554 \mu V.h^{-1}$
4	$313 \mu V.h^{-1}$	$387 \mu V.h^{-1}$	$370 \mu V.h^{-1}$	$462 \mu V.h^{-1}$
5	$250 \mu V.h^{-1}$	$290 \mu V.h^{-1}$	$259 \mu V.h^{-1}$	$269 \mu V.h^{-1}$

Table 5.3.4 – valeur des taux de dégradation des cellules des différentes zones entre chaque protocole de caractérisation

Le taux de dégradation moyens des cellules en fin de test (Fig. 5.3.11) est assez élevé (moyenne des 5 cellules à $109 \mu V.h^{-1}$). Le taux de dégradation réversible des cellules entre chaque protocole de caractérisation est donné dans le tableau 5.3.4. La cellule 5 présente le taux de dégradation réversible le plus faible et la cellule 2 le plus élevé. La tendance est une accélération des pertes réversibles en fonction du temps.

En effet les dégradations irréversibles du cœur de pile doivent sûrement avoir une influence sur la vitesse des pertes réversibles en accentuant les mécanismes de dégradations réversibles.

5.3.3.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation aux différentes conditions opératoires permettent d'avoir une base de donnée expérimentale intéressante pour le calage du modèle (Fig.5.3.12).

A noter que les courbes de polarisation à $t = 450 h$ sont meilleures que celles à $t = 315 h$. Ce résultat, bien que surprenant, concorde avec l'évolution des tensions cellules (Fig. 5.3.9). En effet, les potentiels cellules sont remontés plus haut suite aux processus de caractérisation pour $t = 450 h$ que pour $t = 315 h$.

Ces différentes courbes de polarisation permettent également de mettre en évidence la reproductibilité des tendances de l'évolution des courbes en fonction du vieillissement pour les courbes de polarisation à température constante mais à pression différente. Par contre les courbes de polarisation P5T55 divergent moins entre elles.

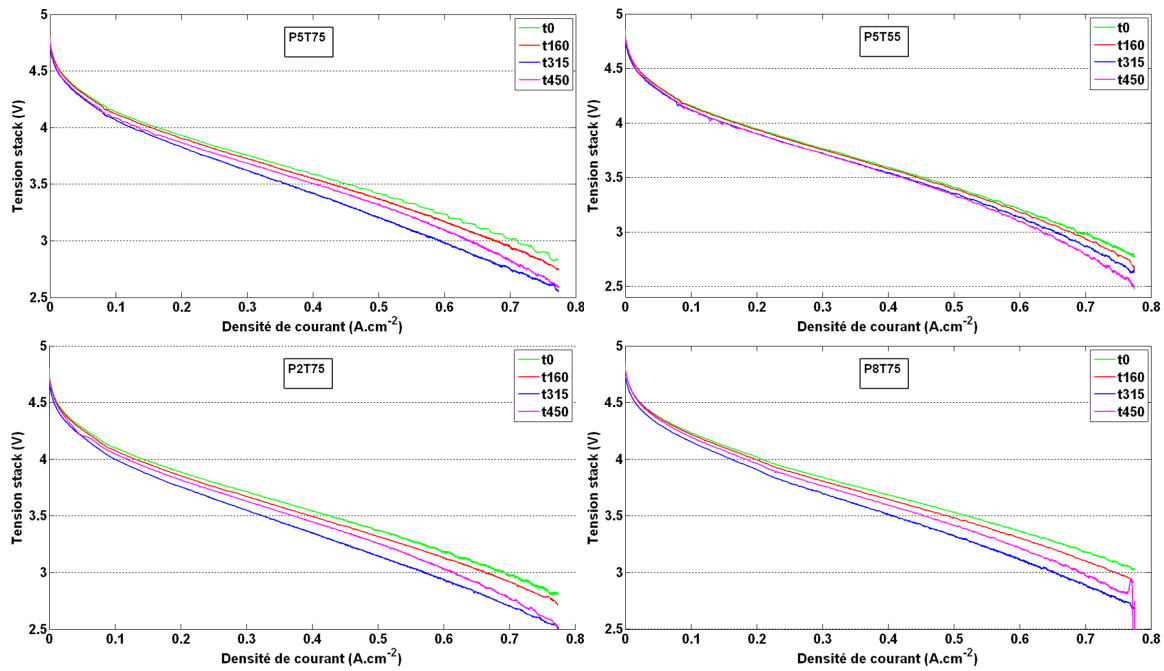


Figure 5.3.12 – courbes de polarisation du test avec oscillations de courant à différentes conditions opératoires et à différents temps de fonctionnement

Cellule	Courant de perméation ($mA.cm^{-2}$)		Résistance de membrane ($m\Omega$)		Facteur de rugosité		Activité du platine ($m^2.g^{-1}$)	
	début test	fin test	début test	fin test	début test	fin test	début test	fin test
1	1.49	2.05	0.34	61.1	291.77	ND	72.94	ND
2	1.61	6.36	0.23	16.7	267.75	ND	66.94	ND
3	1.47	> 18	0.21	9.62	285.06	ND	71.27	ND
4	1.50	> 27	0.23	0.74	292.47	95.12	73.12	23.78
5	1.35	> 8	0.38	0.38	292.58	189.43	73.15	47.36

Table 5.3.5 – analyse par voltampérométrie cyclique du stack « 2 » des 5 cellules en début et fin de vie

5.3.3.3 Voltampérométrie

Les résultats des voltampérométries effectuées sur les cellules du stack en oscillations de courant en début et fin de test sont présentés (Tab. 5.3.5). Les voltampérométries en fin de vie pour les cellules 1, 2 et 3 n'étaient pas exploitables.

Les courants de perméation sont très élevés, mais comme la cellule 4 est percée, il est difficile de connaître l'influence de la perméation de l'hydrogène de la cellule 4 sur les autres cellules. Les résultats sont donc difficilement exploitables.

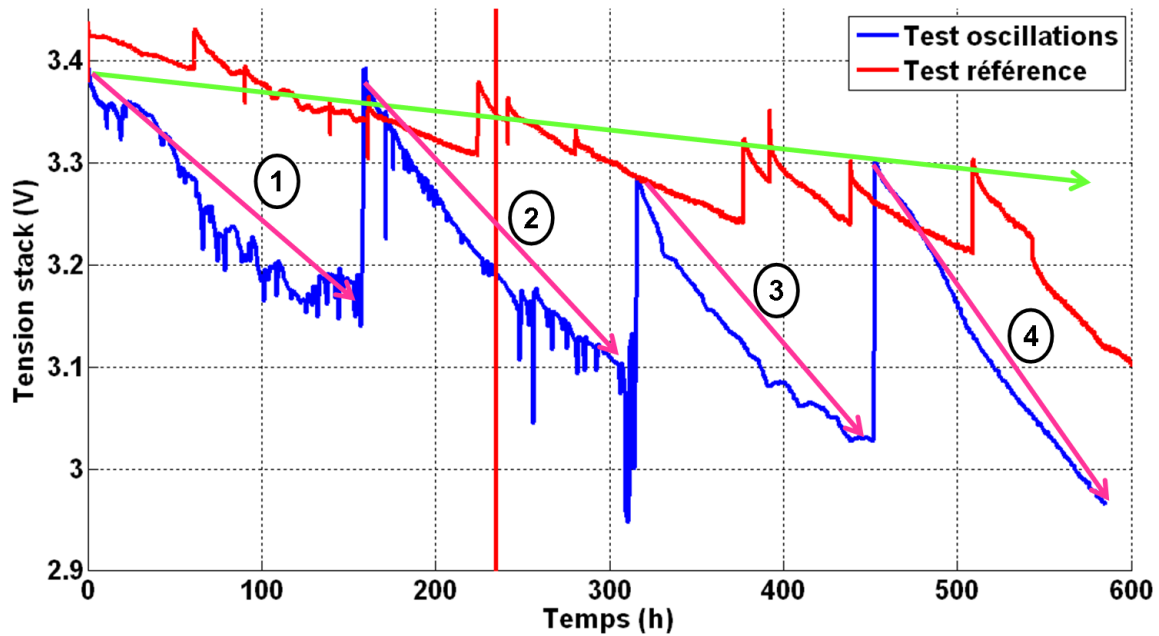


Figure 5.3.13 – évolution de la tension stack des deux tests

5.3.4 Comparaison entre les deux tests

Bien que le test en oscillation de courant a duré moins de 600 h au lieu de 1000 h pour le test référence, il n'est pas possible d'attribuer ni d'exclure la rupture de la membrane de la cellule 2 du stack du test « 2 » aux oscillations de courant hautes fréquences.

Néanmoins, d'autres observations précisent l'interaction sur le cœur de pile et l'influence sur la durabilité des oscillations de courant hautes fréquences.

5.3.4.1 Comparaison des tensions stack

La comparaison des tensions stack des deux tests (Fig. 5.3.13) montre clairement une influence des oscillations de courant sur la performance. Plus particulièrement, une très forte influence sur les dégradations réversibles est observée entre chaque zone correspondant à un processus de caractérisation.

Pour le test en oscillations de courant, le taux de dégradation réversible de chaque zone entre deux processus de caractérisation est quatre à six fois plus élevé que pour le test référence (Tab. 5.3.6).

Les dégradations irréversibles³ sont par contre similaires pour les deux tests, entre 40 et $50 \mu V.h^{-1}$. En effet, après la remontée du potentiel suite aux processus de caractérisation, les tensions des deux piles sont du même ordre de grandeur.

Ainsi les oscillations de courant hautes fréquences augmenteraient les pertes réversibles de la pile mais auraient peu d'influence sur les pertes irréversibles liées à la performance.

3. la valeur des dégradations irréversibles provient de la droite de tendance qui passe entre les sommets des tensions stack des piles sur les 500 premières heures (Fig. 5.3.13)

Zone	Taux de dégradations réversible du stack
Zone 1	$257 \mu V.h^{-1}$
Zone 2	$348 \mu V.h^{-1}$
Zone 3	$378 \mu V.h^{-1}$
Zone 4	$511 \mu V.h^{-1}$
Moyenne test référence	$\sim 80 \mu V.h^{-1}$

Table 5.3.6 – valeur des taux de dégradation du stack des différentes zones entre chaque protocole de caractérisation

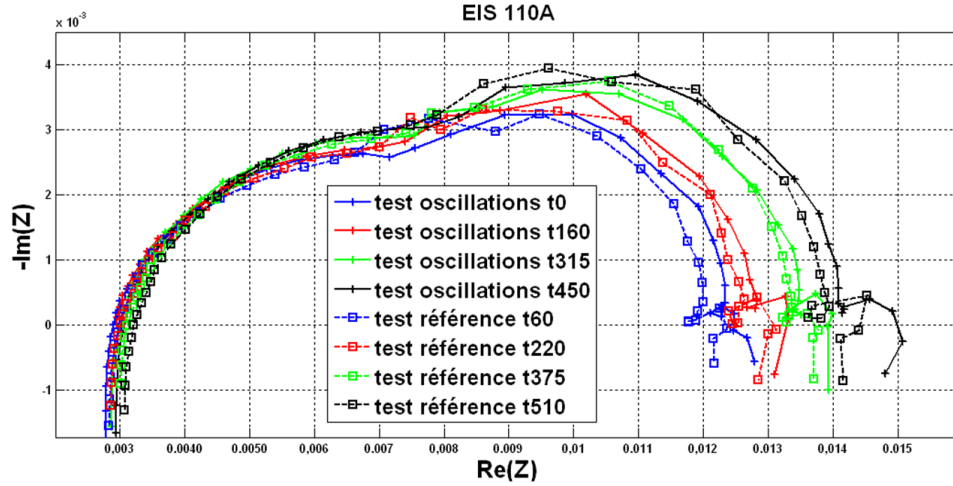


Figure 5.3.14 – comparaison des EIS des deux tests à 110 A

5.3.4.2 Comparaison des EIS

Les différents EIS des deux tests sont comparés sur 600 h (à $t = 0 h$, $t = 160 h$, $t = 315 h$ et $t = 450 h$ pour le test en oscillations de courant et $t = 60 h$, $t = 220 h$, $t = 375 h$ et $t = 510 h$ pour le test référence).

Pour les EIS à 110 A (Fig. 5.3.14), il n'y a pas de différences notables entre les spectres liés à la même période de caractérisation. Qualitativement les différents phénomènes observables à l'aide des EIS sont semblables. Le diagramme présentant le module et la phase des différents spectres en fonction de la fréquence (Fig. 5.3.15)

Les résultats sont similaires pour les EIS à 170 A et 60 A (Fig. 5.3.16) à part pour le spectre à 170 A du test en oscillations pour $t = 450 h$. La boucle capacitive moyenne et basse fréquence est plus élevée. Il y a donc vraisemblablement une influence sur les processus de diffusion et transport de matière (basse fréquence) à fort courant. Néanmoins les fréquences caractéristiques sont similaires (Fig. 5.3.17).

A plus faible courant la mise en évidence des transferts électroniques à moyenne fréquence (première boucle capacitive) ne révèle pas de variation significative entre les

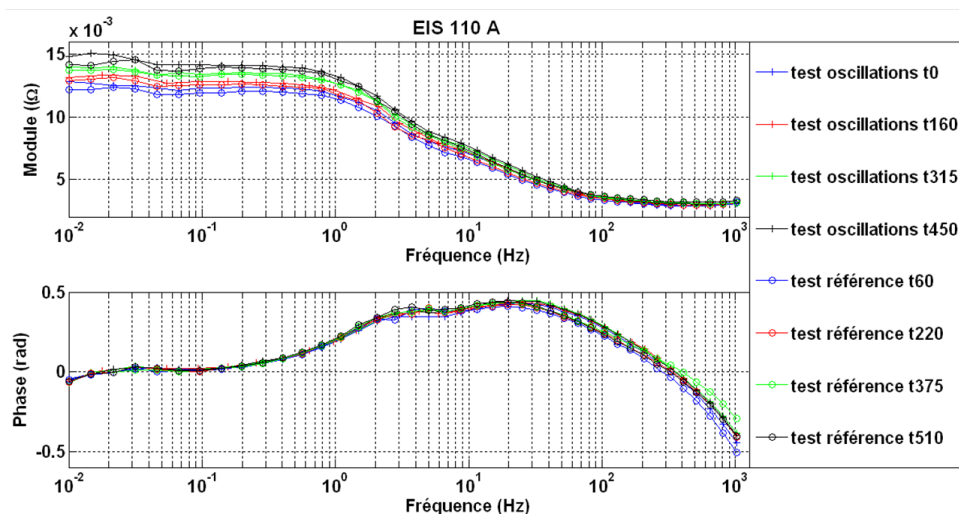


Figure 5.3.15 – module et phase des spectres d'impédance à 110 A du test en oscillation de courant et du test référence

deux tests.

5.3.4.3 Conclusions sur la comparaison des deux tests

En conclusion, la contribution majeure des oscillations de courant haute fréquence sur les performances et la durabilité de la pile est l'augmentation des pertes réversibles en cours de fonctionnement.

Sur la comparaison des EIS des deux tests, il n'y a pas de mise en évidence significative de changements structuraux du cœur de pile, c'est-à-dire de mécanismes de dégradations irréversibles. En effet, il apparaît que le fait de réaliser les EIS après les courbes de polarisation dans le processus de caractérisation annihile les pertes réversibles. Par conséquent les résultats de caractérisation lors des deux tests sont semblables.

5.3.5 Dégradations réversibles

L'augmentation des dégradations réversibles constituent la principale influence des oscillations de courant haute fréquence sur la pile. Il est donc nécessaire de mieux comprendre les mécanismes des pertes réversibles.

L'hypothèse principale est que les mécanismes de dégradations réversibles sont en grande partie causés par la présence d'eau liquide dans la couche active (Kundu et al. 2008).

5.3.5.1 Influence des dégradations réversibles sur les EIS

Pour comprendre les mécanismes électrochimiques qui régissent une dégradation réversible, à chaque campagne de caractérisation lors du test référence, une EIS à 110 A a été réalisée avant de faire les courbes de polarisation et les autres EIS. Ainsi il est possible de comparer les spectres avant et après la remontée du potentiel.

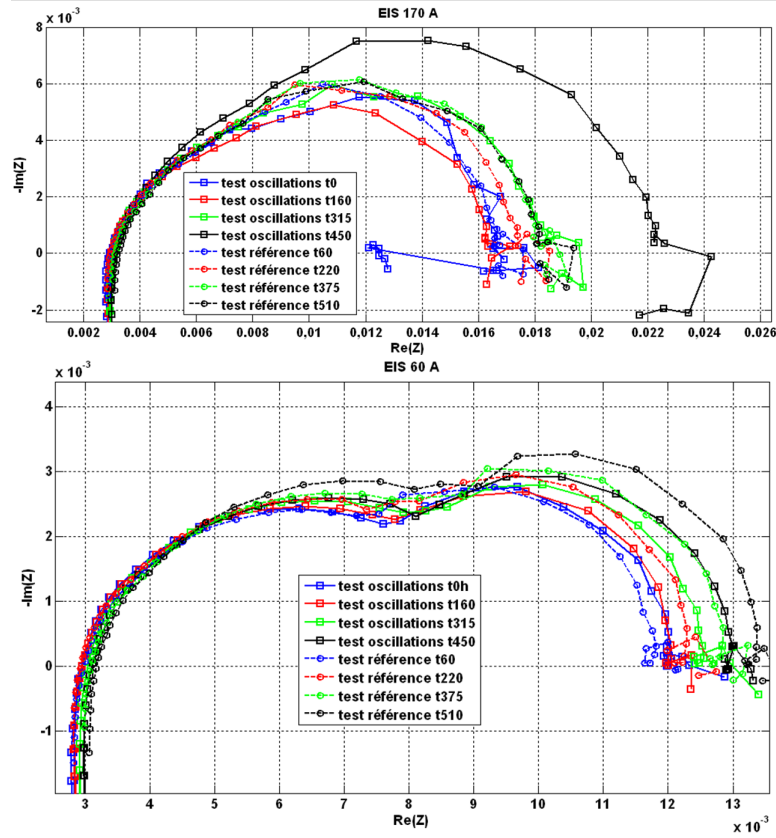


Figure 5.3.16 – comparaison des EIS des deux tests respectivement à 170 A (en haut) et à 60 A (en bas)

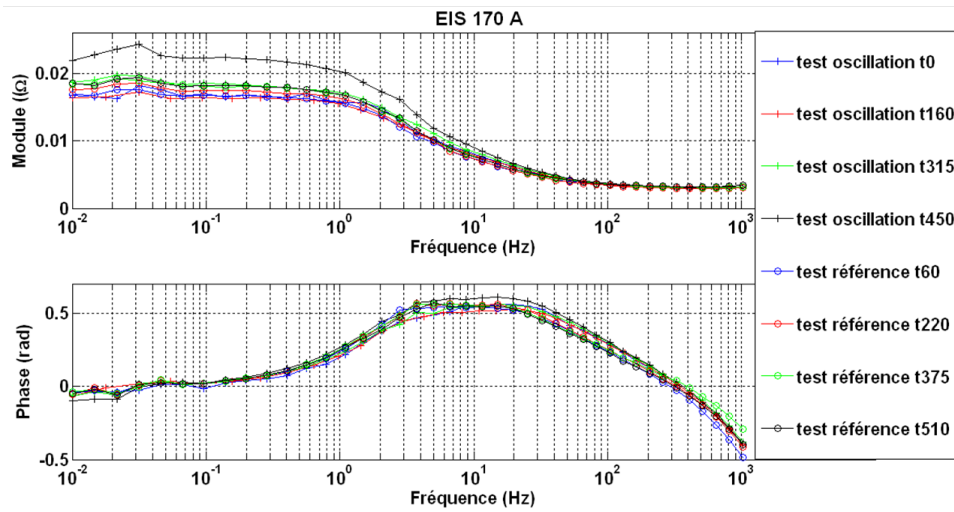


Figure 5.3.17 – module et phase des spectres d'impédance à 170 A du test en oscillation de courant et du test référence

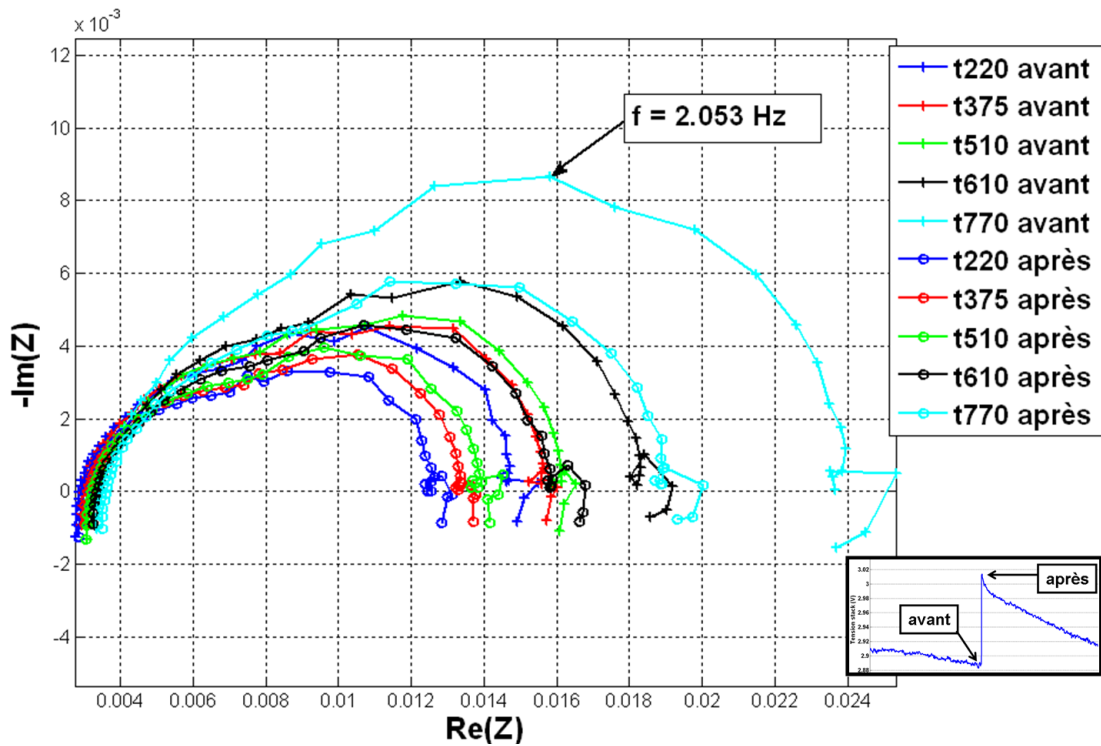


Figure 5.3.18 – EIS à 110 A réalisés avant et après les courbes de polarisation des différentes caractérisations du test référence

Les différents EIS (Fig. 5.3.18) du test référence mesurés avant et après le processus de courbe de polarisation font apparaître un impact reproductible de ce dernier. En effet une diminution importante des boucles capacitatives (de l'ordre de 10 à 20 %) est observée pour chaque couple de spectre.

L'influence est mise en évidence pour les moyennes fréquences (réponse électrochimique) et sur les basses fréquences (diffusion et transport), mais pas sur les hautes fréquences (résistance de membrane), ni sur les très basses fréquences (adsorption des espèces intermédiaires et des molécules d'eau sur la surface du platine).

Par contre les fréquences caractéristiques sont identiques entre les différents spectres (Fig. 5.3.19). Il n'y a donc pas de modification des phénomènes électrochimiques mais une diminution réversible de la surface active utile. L'hypothèse d'une moins bonne diffusivité dans la couche active causée par la présence d'eau liquide semble donc plausible.

5.3.5.2 Influence de la température sur des dégradations réversibles

La température et l'hygrométrie ont un rôle très important dans les mécanismes des dégradations réversibles. Lors des tests de vieillissement, des purges rapides sur le circuit de refroidissement ont dû être réalisées, entraînant une chute brutale de la température du circuit de refroidissement, et de la tension stack associée (Fig. 5.3.20). L'effet d'une baisse de température (et donc d'une augmentation de l'hygrométrie) réduit légèrement les pertes réversibles. La tension stack remonte de 30 mV environ.

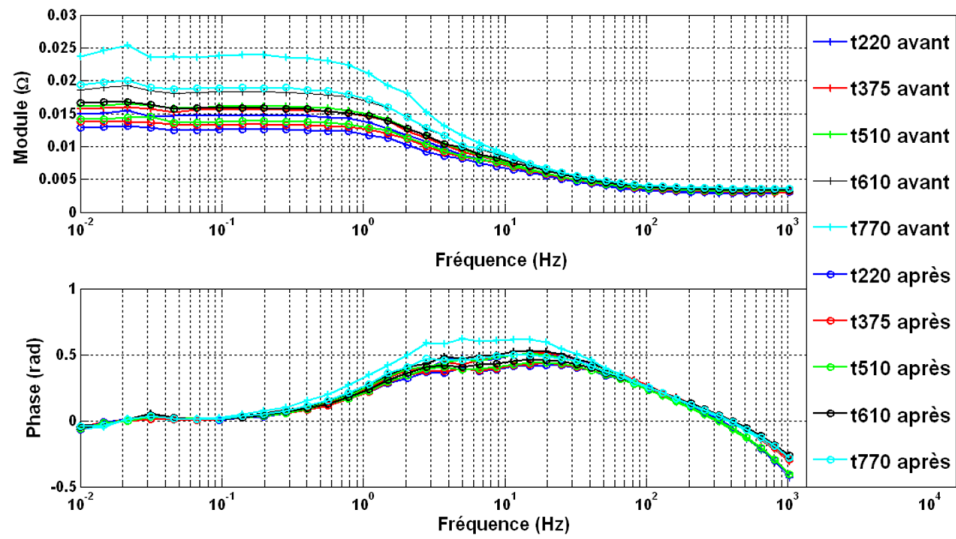


Figure 5.3.19 – module et phase des spectres d'impédance à 110 A réalisés avant et après les courbes de polarisation à différent temps de caractérisation

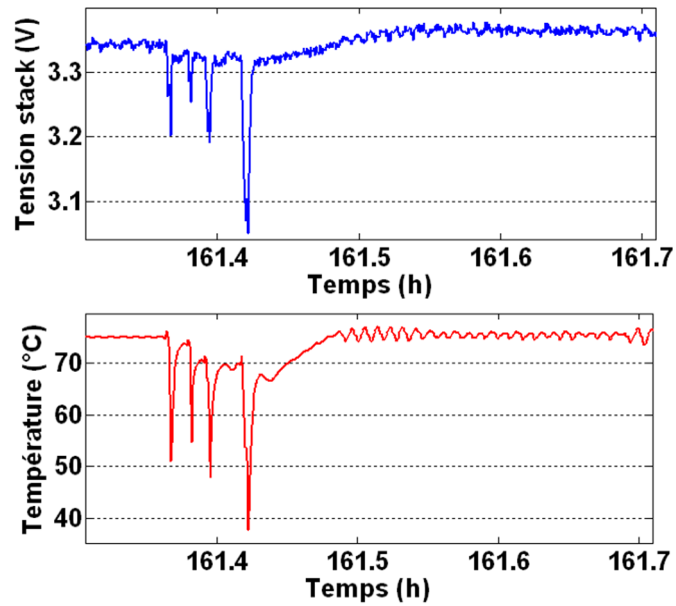


Figure 5.3.20 – influence de la température sur le processus de dégradation réversible lors de purges sur le circuit de refroidissement

5.3.5.3 Conclusions sur les mécanismes de dégradations réversibles

Les mécanismes de dégradations réversibles sont associés à l'eau liquide. En effet les EIS montrent que les dégradations réversibles ont une influence sur la diffusion et la réponse électrochimique, mais pas sur la résistance de membrane. Les fréquences caractéristiques ne changent pas renforçant l'hypothèse que les modifications des spectres en basse fréquences sont basées sur une diminution de surface active.

Cette diminution d'accessibilité des sites réactifs est très certainement liée à la présence d'eau liquide dans les micro-pores de la couche active qui bloquerait l'accès des gaz réactifs aux sites actifs. La sensibilité à la température sur les dégradations réversibles renforce cette hypothèse.

5.3.6 Conclusions

Le test de durabilité en oscillations de courant a montré, en comparaison aux résultats du test référence :

- les dégradations réversibles sont augmentées, ce qui signifie qu'il y a un impact sur la gestion de l'eau à l'échelle microscopique dans la couche active
- les dégradations irréversibles en cours de fonctionnement sont similaires
- l'impact sur la durée de vie n'est pas démontré. Néanmoins la cause de la rupture prématurée de la membrane d'une cellule du test en oscillations de courant n'est pas identifiée. Elle peut être due à un stress mécanique causée par les oscillations de courant hautes fréquences, ou bien être due uniquement à un défaut de fabrication initial de l'AME.

5.4 Modélisation

Le modèle 2D présenté au chapitre 3 est utilisé pour étudier l'influence des oscillations de courant hautes fréquences sur les conditions locales de l'AME. De plus le modèle pourra prendre en considération le vieillissement du stack de façon empirique en calant la réponse électrochimique sur les différents essais expérimentaux au cours du vieillissement.

5.4.1 Équilibrage des tensions par une méthode numérique

Dans le chapitre 3, plusieurs manières de résoudre l'équilibrage des tensions des différentes mailles d'une cellule ont été proposées. La méthode analogique par rajout d'une capacité et d'inductances fictives n'est pas adaptée pour des simulations imposant une composante haute fréquence. En effet, des interactions dénuées de sens physiques seraient créées.

Une méthode purement numérique a été développée, basée sur la résolution d'un système d'équations non linéaires par la méthode de Newton-Raphson (William 1992).

La résolution du système 5.4.1 peut être vue comme un vecteur de résidu $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ (Eq. 5.4.2). A noter que les indices i, j deviennent l'indice unique k de dimension $n = n_x \times n_y$ ⁴.

4. Le raisonnement est réalisé sur un seul groupe de cellule mais est similaire pour le modèle 3D.

$$\begin{cases} U_z = \frac{1}{C} \int (I_T - i_{i,j}) dt \\ I_{i,j} = \frac{1}{L} \int (U_{i,j} - U_z) dt \end{cases} \quad (5.4.1)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} U_Z - f(i_1) \\ U_Z - f(i_2) \\ \vdots \\ U_Z - f(i_n) \\ I_T - \sum i_k \end{pmatrix} \quad (5.4.2)$$

avec $f(i_k) = U_k = E_{rev} + \eta_{act}(i_k) - R_m \cdot i_k$, U_Z la tension d'un groupe de cellule, I_T le courant total et i_k le courant d'une maille.

On cherche $\mathbf{F}(\mathbf{x}) = 0$ en utilisant la méthode de minimisation par itération de Newton-Raphson, soit (Eq. 5.4.3) :

$$\mathbf{x}_{new} = \mathbf{x}_{old} + \delta \mathbf{x} \quad (5.4.3)$$

avec \mathbf{x} le vecteur de solutions (Eq. 5.4.5) et

$$\delta \mathbf{x} = -\mathbf{J}^{-1} \mathbf{F}(\mathbf{x}_{old}) \quad (5.4.4)$$

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} U_Z \\ i_1 \\ i_2 \\ \vdots \\ i_n \end{pmatrix} \quad (5.4.5)$$

avec \mathbf{J} le jacobien de \mathbf{F} (Eq. 5.4.6) :

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} 1 & \gamma_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 1 & 0 & \gamma_2 & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & \gamma_n \\ 0 & 1 & \cdots & \cdots & 1 \end{bmatrix} \quad (5.4.6)$$

avec

$$\gamma_i = \frac{dU_k}{di_k} = \frac{\beta_3 \cdot T}{i_k} - R_m \quad (5.4.7)$$

La résolution du système 5.4.4 peut se faire par la méthode de décomposition LU ⁵. La solution à chaque itération est réintégrée dans l'équation 5.4.3 à partir de conditions initiales. La routine s'arrête quand le système converge en dessous d'une valeur seuil définie ou si le nombre d'itérations est trop important. Dans notre cas le système converge en moins de 3 itérations pour une tolérance relative de l'ordre de 10^{-4} .

5. La décomposition LU (Lower et Upper triangular) est une décomposition triangulaire d'une matrice carrée pour résoudre des systèmes

Coefficients β_i	Conditions
β_1	$-10 < \beta_1 < 0$
$\beta_2.T$	$0 < \beta_2 < 1.10^{-2}$
$\beta_3.T.\ln(i)$	$-1.10^{-2} < \beta_3 < 0$
$\beta_4.T.\ln(P_{O_2})$	$0 < \beta_4 < 1.10^{-2}$
$\beta_5.T.\ln(P_{H_2O})$	$-1.10^{-2} < \beta_5 < 0$
$\beta_6.T.\ln(P_{H_2})$	$0 < \beta_6 < 1.10^{-2}$

Table 5.4.1 – conditions sur les coefficients β_i

Cette méthode numérique présente l'avantage de ne pas créer d'interactions numériques avec des oscillations du courant, et s'exécute avec une vitesse similaire à celle observée pour la résolution analogique.

Cette fonction a été écrite en langage C puis compilée pour être appelée dans une S-fonction sous Simulink.

5.4.2 Calage du modèle en fonction du vieillissement de la pile

5.4.2.1 Méthodologie sur le calage des coefficients β_i

Le modèle utilisé étant précédemment calé sur la technologie Genepac, seuls les coefficients β_i de la surtension d'activation (Eq. 5.4.8) doivent être ajustés sur des tests expérimentaux (chapitre 3).

$$\eta_{act} = \beta_1 + \beta_2.T + \beta_3.T.\ln(i) + \beta_4.T.\ln(P_{O_2}) + \beta_5.T.\ln(P_{H_2O}) + \beta_6.T.\ln(P_{H_2}) \quad (5.4.8)$$

Pour chaque conditions des essais expérimentaux, le modèle calcule les conditions locales de la réponse électrochimique. Il est ensuite possible de trouver les meilleures valeurs des coefficients β_i en comparant la valeur du potentiel calculé (fonction des conditions locales) et la valeur du potentiel mesuré.

La fonction *fmincon*⁶ de Matlab (mat) est utilisée pour rechercher les valeurs des minimums.

Des conditions sont imposées aux coefficients β_i pour que le signe et la valeur trouvée soient cohérents avec la réalité physique (Tab. 5.4.1).

5.4.2.2 Calage des coefficients en fonction du vieillissement de la pile

Le calage des coefficients β_i a été réalisé sur les différentes courbes de polarisation réalisées à des conditions de fonctionnement différentes (*P5T75*, *P2T75*, *P8T75*, *P5T55*) à des temps différents. Pour chaque courbe de polarisation, 8 valeurs de potentiels en

6. La fonction *fmincon* donne les solutions approchées minimales d'un système non linéaire en fonctions de contraintes sur les variables.

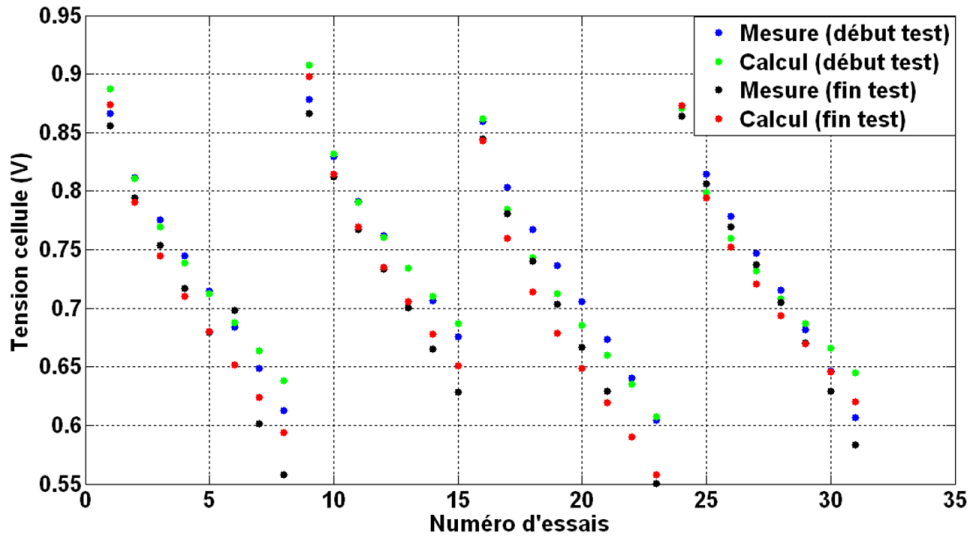


Figure 5.4.1 – valeur des tensions mesurées et calculées après le calage des coefficients β_i

Coefficients β_i	Valeur début de test	Valeur fin de test
β_1	-1.0024	-0.79569
β_2	0.00098802	0
β_3	-0.00015547	-0.00016773
β_4	0.00021258	0.00026344
β_5	0	$-5.7205 \cdot 10^{-6}$
β_6	0	0

Table 5.4.2 – valeurs des coefficients β_i calés sur les résultats de début et de fin de test

fonction du courant (10 A, 30 A, 50 A, 70 A, 90 A, 110 A, 130 A et 150 A) sont utilisées. En tout le calage s'effectue donc sur 32 essais.

Les figures 5.4.1 et 5.4.2 montrent les différences entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées de deux campagnes de calage effectuées sur la pile du test en oscillations de courant. Le premier calage s'effectue sur les essais en début de vie ($t = 0 h$) et le second sur les résultats en fin de test.

Le calage sur les essais en début de test donne une erreur maximale de 37.94 mV (essai 31) et un écart type de 15.57 mV entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Le calage sur les essais en fin de test donne une erreur maximale de 45.90 mV (essai 6) et un écart type de 18.98 mV.

Les résultats du calage des coefficients β_i en fonction de l'état de vieillissement de la pile sont donnés tableau 5.4.2.

Il est donc possible d'avoir un modèle pseudo-prédictif en fonction du vieillissement de la pile en ayant des coefficients β_i évolutifs en fonction du temps qui ont été calés au préalable sur des essais de vieillissement.

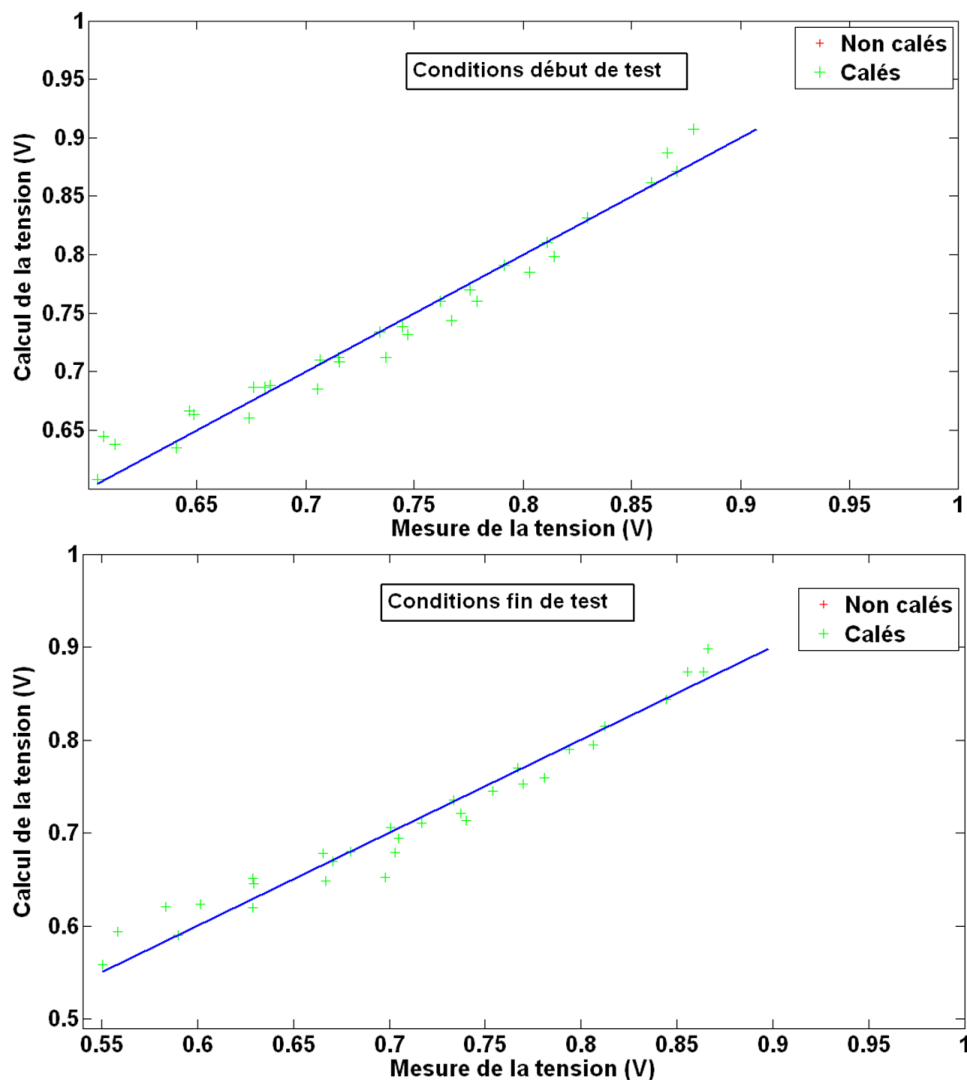


Figure 5.4.2 – essais calés

5.4.3 Effets des oscillations de courant sur les conditions locales du cœur de pile

Le modèle 2D (chapitre 3) avec l'équilibrage des tensions par la méthode numérique est utilisé pour étudier l'influence sur les conditions locales du cœur de pile des oscillations de courant hautes fréquences.

Les résultats numériques présentés correspondent à une simulation effectuée dans les mêmes conditions que les tests de vieillissement (Tab. 5.3.1). A partir de $t = 80\text{ s}$, un signal triangulaire de 5 kHz de fréquence et de 20 % d'amplitude est ajouté au courant nominal de 0.5 A.cm^{-2} .

Étant donné que le modèle ne prend pas en compte les phénomènes de transport de double couche ni l'interface de l'électrolyte avec le catalyseur, l'étude se consacre essentiellement sur la membrane. En effet, l'impact des oscillations de courant ne peut avoir d'influence directe que sur la couche active (avec la possibilité que la double couche

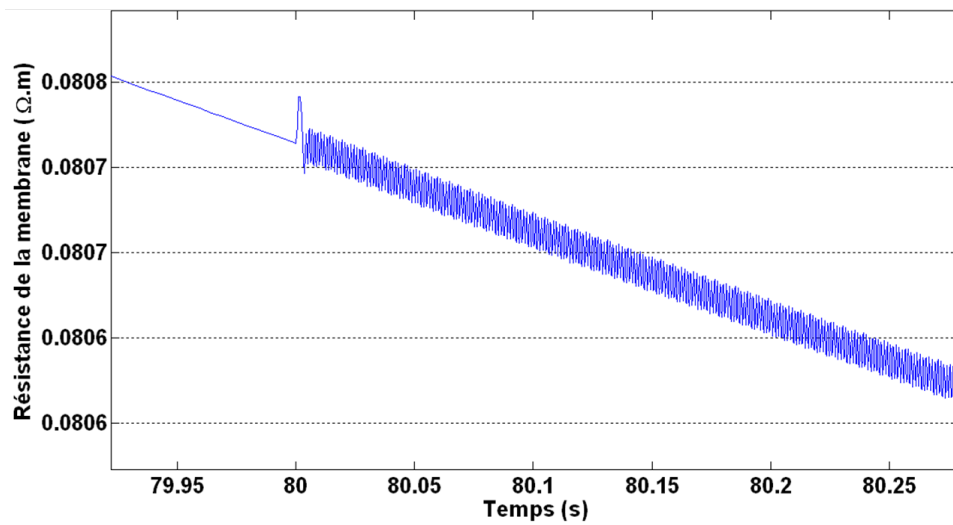


Figure 5.4.3 – évolution de la résistance de la membrane avant et après les oscillations de courant

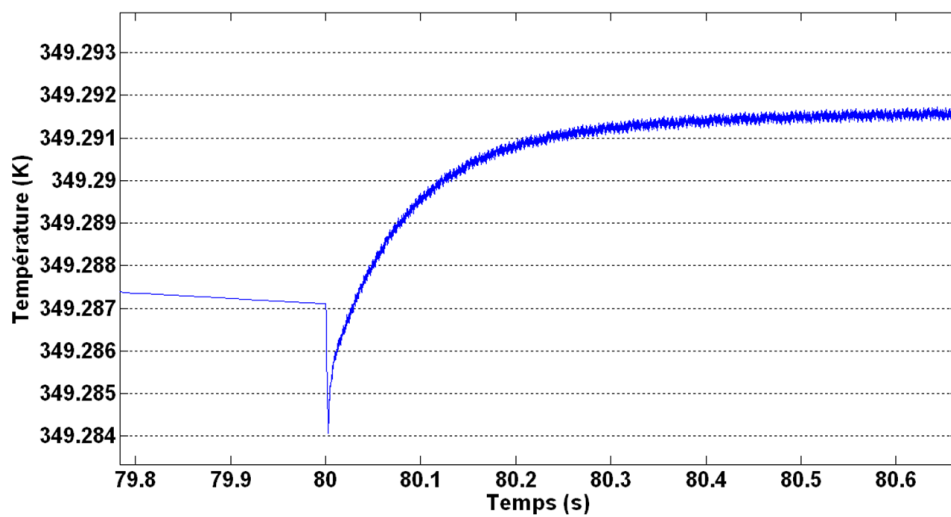


Figure 5.4.4 – évolution de la température de la membrane avant et après les oscillations de courant

soit vue comme un filtre) ou la membrane (qui ne filtre pas les oscillations de courant).

La différence de la résistance de la membrane (Fig. 5.4.3), de la température de la membrane (Fig. 5.4.4) et de la teneur en eau de la membrane (Fig. 5.4.5) avant et après les oscillations de courant sont très faibles. Il y a quand même une légère augmentation de la température.

Les oscillations de courant ne semblent donc pas avoir une influence notable sur les conditions locales de la membrane.

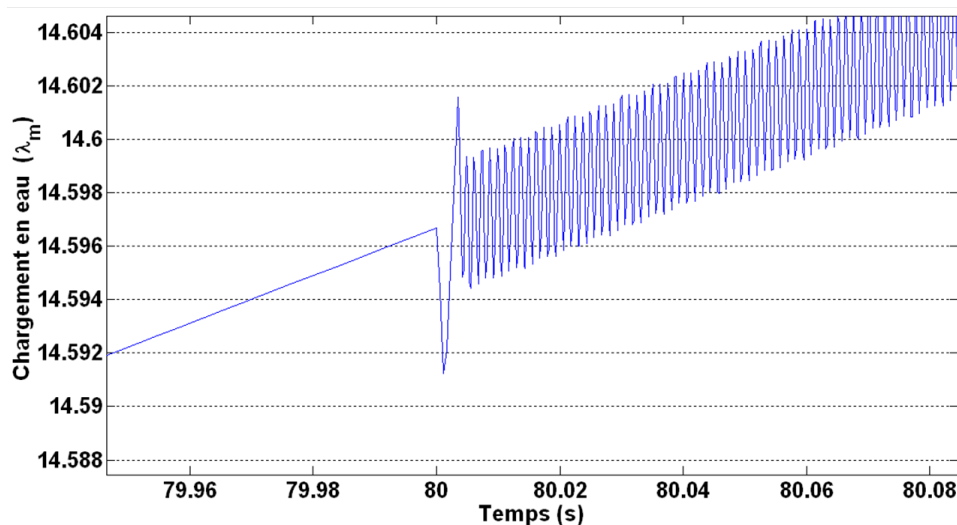


Figure 5.4.5 – évolution du chargement en eau de la membrane avant et après les oscillations de courant

5.4.4 Conclusions sur l'étude numérique

Le modèle 2D développé au chapitre 3 a été modifié pour prendre en compte des oscillations de courant hautes fréquences sans interagir avec le module servant à équilibrer les tensions des mailles. Pour cela une résolution numérique a été préférée pour équilibrer les tensions de chaque maille entre elles.

De plus le calage des coefficients β_i sur les essais de durabilité permettent de prendre en compte de façon pseudo-empirique le facteur vieillissement dans le modèle.

En conclusion les premiers éléments mettent en évidence la faible influence des oscillations de courant sur les conditions locales de la membrane, à l'inverse des tests en appauvrissement en oxygène (chapitre 4).

Concernant l'impact des oscillations de courant hautes fréquences sur la couche active, notre modèle n'est pas adapté. Il serait intéressant d'utiliser un modèle cœur de pile spécifique prenant en compte une dynamique de transport dans la couche active, et au niveau de l'interface du catalyseur (Franco et al., 2007).

De plus une étude complémentaire sur la membrane serait pertinente. En effet bien que les conditions locales de la membranes semblent peu affectées par les oscillations de courant haute fréquence, un stress lié au courant n'est pas à exclure. Surtout que des cyclages hydriques de la membrane provoquent un stress supplémentaire sur celle-ci et augmente ses dégradations (Tang et al. 2007, Huang et al. 2006).

5.5 Conclusions

Cette étude sur les oscillations de courant hautes fréquences montre que :

- l'impact sur la durée de vie n'est pas prouvée, mais n'est pas exclu (en particulier pour la membrane)

- dans nos conditions de test, les dégradations réversibles sont augmentées. Cela signifie que les oscillations de courant hautes fréquences ont une influence sur la gestion de l'eau liquide dans la couche active
- les études numériques avec notre modèle ne permettent pas de conclure sur des changements néfastes des conditions locales du cœur de pile

Au vu de ces résultats le choix de placer un convertisseur DC/DC à la sortie d'un stack peut se faire sans filtrage associé si un cycle régénératif est régulièrement appliqué à la PaC pour limiter les dégradations réversibles. En effet, outre la chute de performance qu'elles imposent, l'impact sur des mécanismes de dégradations irréversibles reste à évaluer.

Il faudrait également savoir exactement si les stress imposés par les oscillations de courant sur la membrane sont réellement sévères.

Pour compléter cette étude il serait nécessaire de réaliser d'autres essais expérimentaux pour valider les phénomènes de dégradations réversibles. Des essais de moyenne durée seraient suffisant. Ces essais pourraient être couplés à notre modèle en effectuant des simulations en faisant diminuer la surface active de platine au cours du temps pour représenter la perte d'accès aux sites réactifs par la présence d'eau liquide dans les micropores de la couche active.

Un modèle électrochimique plus précis de la couche active et de la membrane doit être utilisé pour étudier les interactions hautes fréquences avec la dynamique de double couche et de couche compacte au niveau de l'interface électrolyte/catalyseur. De plus une influence sur les résistances de transferts électroniques entre les nano-particules de platine et le cluster du support carbone n'est pas exclue. Par conséquent une étude spécifique devrait être réalisée.

CHAPITRE 6

CONCLUSION GÉNÉRALE

La pile à combustible PEMFC est un convertisseur d'énergie qui présente des avantages indéniables pour faire partie des solutions mises en œuvre pour assurer un mixte énergétique décarboné.

Pour atteindre les objectifs de coût et de durabilité nécessaire à l'industrialisation et à la commercialisation à grande échelle, les efforts portent en général sur l'amélioration du cœur de pile (diminution du catalyseur dans les électrodes, meilleure tenue mécanique et chimique de la membrane, transport des gaz réactifs et de l'eau) ou du stack (canaux des plaques bipolaires, assemblages). Néanmoins l'optimisation du système et du contrôle commande est également nécessaire. Le système représente près d'un tiers du coût total d'un générateur PEMFC et consomme de 5 à 15 % de la puissance de la pile.

Outre la nécessité d'améliorer le rendement et l'efficacité des différents groupes du système, un autre axe doit également être étudié : l'impact des différentes interactions du système sur les performances et la durabilité de la pile.

Définition des différentes interactions

Les nombreux auxiliaires de la pile génèrent des perturbations sur le cœur de pile qui sont responsables directement ou indirectement de conditions défavorables sur celui-ci. En effet, si la dynamique du système était capable d'asservir parfaitement les besoins de la pile en gaz, en hygrométrie et en température, sans générer de perturbations, les performances, mais surtout la durabilité de la pile seraient meilleures. La responsabilité du système sur les dégradations de la pile doit être connue et quantifiée en vue d'améliorer les consignes de fonctionnement, les cahiers des charges des différents auxiliaires et la commande, sans pour autant les durcir de manière exagérée.

Dans cette étude, les interactions entre deux groupes du système et la pile ont été étudiées :

- les interactions entre le groupe air et le cœur de pile. En particulier, l'étude s'est focalisée sur l'impact d'un fonctionnement en sous stœchiométrie en oxygène sur la performance et la durabilité de la pile.

- les interactions entre le convertisseur statique électrique et le cœur de pile. Plus particulièrement, les conséquences des oscillations de courant hautes fréquences générées par le convertisseur DC/DC sur la durabilité de la pile ont été étudiées.

Outils développés

Des outils numériques et expérimentaux ont été développés. En particulier un modèle stack 2D a été amélioré pour prendre en compte un maillage 2D serpentin des canaux des plaques bipolaires. Le passage vers la 3D (d'une cellule équivalente à la prise en compte de n cellules dans le stack) a également nécessité un long développement.

Le modèle 3D n'a cependant pas pu être réellement utilisé dans cette étude. Le temps de calcul que nécessitent des simulations est trop important. De plus les études expérimentales effectuées ont été faites en ayant toujours une homogénéité de la distribution des gaz entre les cellules. L'utilisation du modèle 2D était alors satisfaisante. Néanmoins le développement de ce modèle 3D ouvre des perspectives d'étude très intéressantes. Ainsi lors de certains essais expérimentaux réalisés dans le cadre de cette thèse, des inhomogénéités de tension entre cellules ont été observées. L'utilisation du modèle 3D permettrait alors une analyse plus approfondie.

Le couplage entre les essais expérimentaux (essentiellement des essais de durabilité), la mesure de densités de courant et la simulation, associé à une approche théorique permettent de comprendre l'influence de perturbations des auxiliaires du système sur les conditions locales du cœur de pile et ainsi de conclure quant à leur impact sur la performance et la durabilité du stack.

La mesure de la densité de courant à l'aide d'une maquette électrochimique dédiée et d'un dispositif expérimental original et unique a été utilisée.

Résultats sur les interactions entre le compresseur et le cœur de pile

L'étude portant sur les interactions entre le compresseur et le cœur de pile montre que :

en faible stœchiométrie en régime permanent :

- pour des facteurs de stœchiométrie supérieurs à 1.2, la baisse de performance est faible. Ce qui veut dire qu'un optimum entre le débit d'air et la performance du stack doit être trouvé pour diminuer la consommation des auxiliaires du groupe air (moto-compresseur). Cet optimum peut être inférieur à un facteur de stœchiométrie de 1.5
- les conditions locales ne sont pas sévères pour le cœur de pile
- des oscillations de potentiel caractéristiques d'un appauvrissement en oxygène peuvent apparaître. Ces oscillations peuvent servir d'indicateur à une approche diagnostic pour adapter le contrôle commande en conséquence

-
- l'influence de l'hygrométrie sur la distribution de courant est confirmée. Une utilisation en gaz sec associée à une stœchiométrie en oxygène faible pourrait alors s'avérer favorable dans le cas d'une utilisation de la pile en sous régime.

en sous-stœchiométrie en régime transitoire :

- les conditions locales en entrée de cathode sont très sévères pour la durabilité de la pile. La densité de courant est très élevée
- des dégradations irréversibles apparaissent sur les plaques bipolaires et le cœur de pile

L'appauvrissement en oxygène est donc à proscrire dans la plupart des configurations spécialement lors de cyclage en sous stœchiométrie. Néanmoins des fonctionnements de la pile en faible stœchiométrie pour augmenter le rendement système semblent une piste intéressante à suivre. Dans la technologie Genepac utilisée dans le cadre de cette étude, une stœchiométrie de 2 est conseillée. Il serait intéressant de descendre entre 1.2 et 1.5 si la gestion de l'eau dans la pile et la dynamique de la charge sont bien contrôlées.

Une autre piste à étudier est le fonctionnement en gaz sec à faibles stœchiométries. Dans ces conditions, le courant surfacique à l'entrée de la pile augmente ainsi que l'hygrométrie. L'AME en entrée de la pile serait finalement moins asséché. Ce fonctionnement pourrait convenir aux régimes de faible puissance.

Les tests en cyclage en appauvrissement en oxygène peuvent être également utiles dans le cas de test de vieillissement accéléré. Il conviendrait d'estimer s'il existe une corrélation entre la durée de vie d'une pile soumise à ce cyclage et celle d'une pile en fonctionnement nominal.

Résultats sur les interactions entre le convertisseur et le cœur de pile

L'étude portant sur les interactions entre le convertisseur élévateur et le cœur de pile montre que :

- l'impact sur la durée de vie n'est pas prouvé, mais n'est pas exclu (en particulier pour la membrane)
- dans nos conditions de test, les dégradations réversibles sont augmentées. Cela signifie que les oscillations de courant hautes fréquences ont une influence sur la gestion de l'eau liquide dans la couche active
- les études numériques avec notre modèle ne permettent pas de conclure sur des changements néfastes des conditions locales du cœur de pile

L'utilisation d'un convertisseur sans filtrage entre la pile et le convertisseur ne semble donc pas inadéquate. Néanmoins il conviendrait d'être sûr que l'impact sur la membrane des oscillations de courant haute fréquence est suffisamment faible. Dans tout les cas, des cycles régénératifs doivent être appliqués selon un protocole bien défini. D'autres études doivent aller dans ce sens.

Perspectives générales

Ces études réalisées et les réponses apportées amènent d'autres questions. Différentes études pourraient être réalisées pour améliorer la compréhension de certains mécanismes. En particulier, on peut noter que :

- la corrosion des plaques bipolaires pendant les essais en appauvrissement en oxygène nécessite d'autres études pour expliquer ce phénomène. L'hypothèse d'un fort courant couplé à une température locale élevée doit être confirmée.
- les oscillations de potentiel caractéristiques d'une faible stœchiométrie en oxygène devraient être mieux étudiées dans un objectif de diagnostic. En particulier les fréquences caractéristiques de ces oscillations, si elles sont connues, permettraient d'adapter le contrôle du moto-compresseur.
- l'effet de différences de potentiel des cellules dans un stack doit être explicité. Notre modèle 3D peut contribuer à cette étude, mais il faudrait réaliser des essais de vieillissement dédiés en travaillant par exemple avec des piles ayant des assemblages membrane/électrodes neufs et usagés. D'autant plus qu'en perspective d'une industrialisation des piles à combustible, le fabricant pourrait dans certains cas remplacer uniquement une cellule d'un stack ayant un défaut par une cellule neuve, et conserver les autres déjà usagées.
- la remise en cause de l'hypothèse des plaques bipolaires équipotentielles pour le modèle serait intéressante dans certaines situations. En particulier dans le cas d'appauvrissement en gaz réactif où deux zones distinctes au niveau des électrodes sont définies.
- la mise en place de test de vieillissement accéléré en utilisant un cyclage en appauvrissement en oxygène. Un protocole de test doit être défini.
- une meilleure compréhension des dégradations réversibles. D'autres tests sur la sensibilité de ces dégradations doivent être réalisés. Il conviendrait également de les identifier dans un objectif de diagnostic.
- la possibilité de conclure sur des tests de vieillissement en seulement quelques centaines d'heures. Il conviendrait de faire une étude qualitative très précise sur l'évolution des différents paramètres caractéristiques de la pile en vieillissement.

D'autres interactions doivent également être étudiées qui n'ont pas pu être traitées dans le cadre de ces travaux.

En particulier l'appauvrissement en hydrogène, bien que les effets sur la dégradation que cela entraîne soient mieux connus que dans le cas d'un appauvrissement en oxygène, nécessite des études complémentaires.

Les interactions avec le groupe gestion thermique sont également nombreuses. La gestion de la température est déterminante dans le management de l'eau dans la pile. A l'aide de notre maquette électrochimique qui possède 12 circuits de refroidissement indépendant il serait intéressant d'étudier le comportement de la pile sous des gradients thermiques.

Comme nous l'avons souligné tout au long de cette étude, la pile à combustible est un système multi-échelles et multi-physiques. Ce qui veut dire qu'il est très difficile de

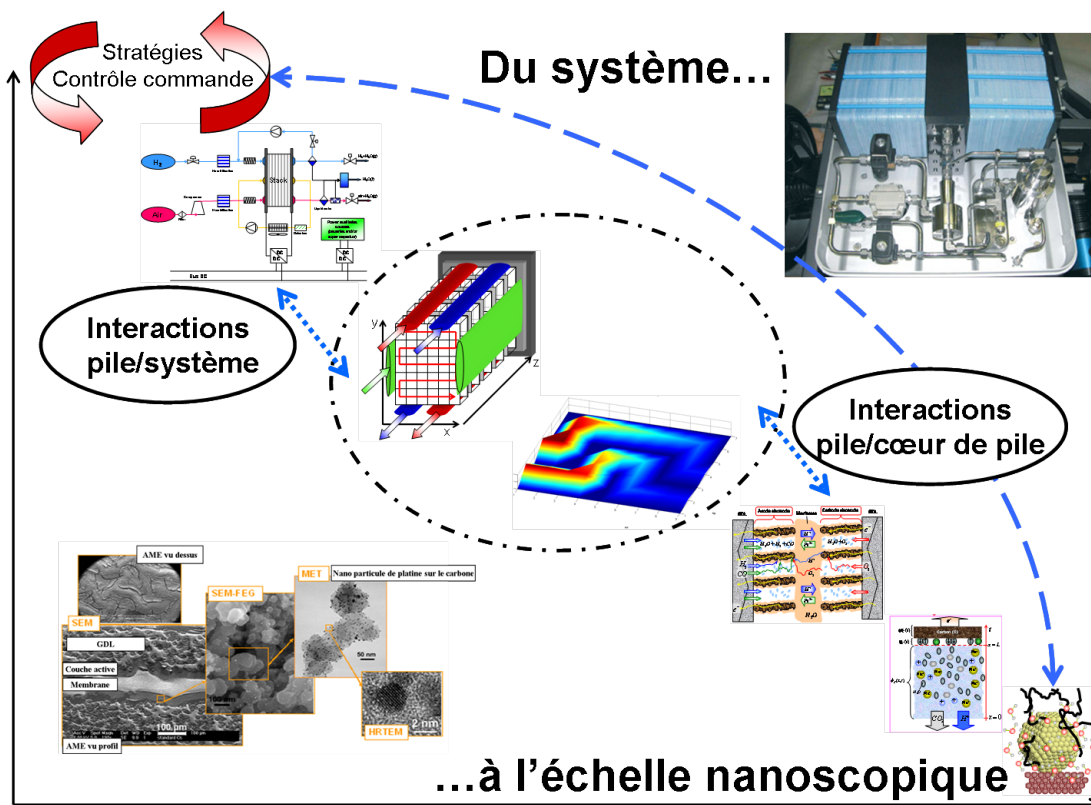


Figure 6.0.1 – de l'échelle nano au système

découpler les phénomènes entre eux. Le modèle est en grande partie dédié à cette problématique d'interactions multiples. Néanmoins, avec les outils développés dans le cadre de ces travaux, il serait maintenant possible de réaliser une étude sur les performances et la durabilité de la pile englobant plusieurs couplages de différents groupes :

- une étude couplant l'appauvrissement en hydrogène et en oxygène avec la mesure de la densité de courant. Un essai de mesure des transitoires du champ magnétique pour détecter un éventuel courant inverse dans la pile a été effectué sans succès lors de ces travaux. Il serait intéressant de continuer sur cette voie.
- des mesures de densité de courant englobant la gestion thermique et des faibles stœchiométries. Les interactions qui existent entre les deux sont identifiées. Il faudrait évaluer la pertinence des gradients thermiques associés aux faibles stœchiométries sur les conditions locales.

Cette étude a donc permis de mieux comprendre certaines interactions entre le système et la pile. Elle a également mis en avant la nécessité de travailler sur la chaîne complète d'un générateur PEMFC, c'est-à-dire de l'échelle nano à l'échelle du système, comme rappelé sur la figure 6.0.1 (chapitre 2) redonnée ici.

BIBLIOGRAPHIE

- URL <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/>, 2007. 20, 22
- URL <http://www.splusplus.com>. 33, 51
- URL <http://www.mathworks.fr/>. 53, 119
- Modeling and Control for PEM Fuel Cell Stack System*, May 2002. Proceedings of the American Control Conference. 34
2007. URL www.HFPeurope.org. 20, 22
2007. URL <http://www.nedo.go.jp/nenryo/gijutsu/index.html>. 20, 22
- Rajesh K. Ahluwalia and X. Wang. Direct hydrogen fuel cell systems for hybrid vehicles. *Journal of Power Sources*, 139 :152–164, 2005. 26
- Rajesh K. Ahluwalia, X. Wang, A. Rousseau, and R. Kumar. Fuel economy of hydrogen fuel cell vehicles. *Journal of Power Sources*, 130 :192–201, 2004. 27
- Vinay Ananthachar and John J. Duffy. Efficiencies of hydrogen storage systems onboard fuel cell vehicles. *Solar Energy*, 78 :687–694, 2005. 14
- Laurent Antoni, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, Francis Roy, and Xavier Glipa. Pile à combustible genepac. *Technique de l'ingénieur*, 2007. 11, 12, 84
- S.C. Ball, S.L. Hudson, D. Thompsett, and B. Theobald. An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2 v potentiostatic hold regimes at a range of temperatures. *Journal of Power Sources*, 171(1) :18–25, 2007. 9
- Cheng Bao, Minggao Ouyang, and Baolian Yi. Modeling and optimization of the air system in polymer exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources*, 156 :232–243, 2006a. 15

- Cheng Bao, Minggao Ouyang, and Baolian Yi. Analysis of the water and thermal management in proton exchange membrane fuel cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31 :1040–1057, 2006b. 17, 79
- W. R. Baumgartner, E. Wallnöfer, T. Schaffer, J. O. Besenhard, V. Hacker, V. Peinecke, and P. Prenninger. Electrocatalytic corrosion of carbon support in pemfc at fuel starvation. *ECS Transactions*, 3(1) :811–825, 2006. 25, 66
- W.R. Baumgartner, P. Parz, S.D. Fraser, E. Wallnofer, and V. Hacker. Polarization study of a pemfc with four reference electrodes at hydrogen starvation conditions. *Journal of Power Sources*, 182 :413–421, 2008. 25, 66, 73
- R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*, volume Second Edition. Wiley International Edition, 2007. 39
- C. Bonnet, S. Didierjean, N. Guillet, S. Besse, and T. Colinart. Design of an 80 kwe pem fuel cell system : scale up effect investigation. *Journal of Power Sources*, 182(2) : 441–448, 2008. 85
- Rod Borup and Jeremy Meyers. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical Review*, 107 :3904–3951, 2007. 22
- Bossel, editor. *Does a Hydrogen Economy Make Sense ?*, October 2006. IEEE. 21
- F. N. Buchi. *Small-size PEM systems for special applications*. Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, 2003. 13, 14
- D. Candusso, J.P. Poirot-Crouvezier, B. Bador, E. Rulliere, R. Soulier, and J.Y. Voyant. Determination of current density distribution in proton exchange membrane fuel cells. *The European Physical Journal Applied Physics*, 25 :67–74, 2004. 51, XXIII
- C.H. Cheng, K. Malek, P.C. Sui, and N. Djilali. Effect of pt nano-particle size on the microstructure of pem fuel cell catalyst layers : Insights from molecular dynamics simulations. *Electrochemical Acta*, 55 :1588–1597, 2010. 34
- Takemi Chikahisa, Yutaka Tabeand, Kazushige Kikutaand, and Naofumi Nohara. Measurement of water production phenomena, temperature, and current density distributions in a polymer electrolyte fuel cell. *Proceedings of the 4th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, June 2006. 51
- Woojin Choi, Jo.W. Howze, and Prasad Enjeti. Development of an equivalent circuit model of a fuel cell to evaluate the effects of inverter ripple current. *Journal of Power Sources*, 158 :1324–1332, 2006. 28, 100
- Hsin-Sen Chu, Fanghei Tsau, Yi-Yie Yan, Kan-Lin Hsueh, and Fa-Lin Chen. The development of a small pemfc combined heat and power system. *Journal of Power Sources*, 176 :499–514, 2008. 8, 17

- L. Cindrella, A.M. Kannan, J.F. Lin, K. Saminathan, Y. Ho, C.W. Lin, and J. Wertz. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells—a review. *Journal of Power Sources*, 194 :146–160, 2009. 11
- S.J.C. Cleghorn, D.K. Mayfield, D.A. Moore, J.C. Moore, G. Rusch, T.W. Sherman, N.T. Sisofo, and U. Beuscher. A polymer electrolyte fuel cell life test : 3 years of continuous operation. *Journal of Power Sources*, 158 :446–454, 2006. 20
- P. Corbo, F. Migliardini, and O. Veneri. An experimental study of a pem fuel cell power train for urban bus application. *Journal of Power Sources*, 181 :363–370, 2008. 17
- G. Dauphin-Tanguy. *Les Bondgraphs*. Editions Hermes, 2000. 35
- Alejandro J. del Real, Alicia Arce, and Carlos Bordons. Development and experimental validation of a pem fuel cell dynamic model. *Journal of Power Sources*, 173 :310–324, 2007. 34
- Jean-Paul Diard, Bernard Le Gorrec, and Claude Montella. *Cinétique électrochimique*. Hermann, 1996. 67
- P. Dietrich, F. Buchi, and A. Tsukada. *Hy.Power — A technology platform combining a fuel cell system and a supercapacitor*. Handbook of Fuel Cells, 2003. 16, 26
- Catherine Dunwoody. Hydrogen fuel cell vehicles and stations : Moving toward an early market. Technical report, California Fuel Cell Partnership, 2010. 21
- Diego Feroldi, Maria Serra, and Jordi Riera. Performance improvement of a pemfc system controlling the cathode outlet air flow. *Journal of Power Sources*, 169 :205–212, 2007. 26, 27
- Reto Fluckiger, Andreas Tiefenauer, Martin Ruge, Christian Aebi, Alexander Wokaun, and Felix N. Buchi. Thermal analysis and optimization of a portable, edge-air-cooled pefc stack. *Journal of Power Sources*, 172 :324–333, 2007. 28
- Guillaume Fontes. *Modelisation et caracterisation de la pile PEM pour l’etude des interactions avec les convertisseurs statiques*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, 2005. 17, 100
- Guillaume Fontes, Christophe Turpin, Stéphan Astier, and Thierry A. Meynard. Interactions between fuel cells and power converters : Influence of current harmonics on a fuel cell stack. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 22(2) :670–678, 2007. 28, 100
- N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, and B. Ould-Bouamama. Model based pem fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements. *Journal of Power Sources*, 159 :905–913, 2006. 34
- A. A. Franco, P. Schott, C. Jallut, and B. Maschke. A multi-scale dynamic mechanistic model for the transient analysis of pefcs. *Fuel Cells*, 2 :99–117, 2007. 42, 123

- Alejandro A. Franco. *Un modèle multiéchelle de la dynamique électrochimique dans une pile à combustible à électrolyte polymère*. PhD thesis, Université de Claude Bernard, 2005. 7, 42
- Alejandro A. Franco and Mathias Gerard. Multiscale model of carbon corrosion in a pefc : Coupling with electrocatalysis and impact on performance degradation. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(4) :B367–B384, 2008. 25, 34, 66, 68
- Alejandro A. Franco and Moussa Tembely. Transient multiscale modeling of aging mechanisms in a pefc cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(7) :B712–B723, 2007. 23, 34, 83
- Alejandro A. Franco, Pascal Schott, Christian Jallut, and Bernhard Maschke. A dynamic mechanistic model of an electrochemical interface. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(6) :A1053–A1061, 2006. 42
- Alejandro A. Franco, Mathias Gerard, Magalie Guinard, Benoit Barthe, and Olivier Lemaire. Carbon catalyst-support corrosion in polymer electrolyte fuel cells : Mechanistic insights. *ECS Transactions*, 13(15) :35, 2008a. 25, 73
- Alejandro A. Franco, Sylvain Passot, Pascal Fugier, Christelle Anglade, Emmanuel Billy, Laure Guetaz, Nicolas Guillet, Eric De Vito, and Sophie Mailley. Transient multi-scale modeling of ptxcoy catalysts degradation in pefc environments. *Electrochemical Society Transactions*, 2008b. 8, 34
- Alejandro A. Franco, Magalie Guinard, Benoit Barthe, and Olivier Lemaire. Impact of carbon monoxide on pefc catalyst carbon support degradation under current-cycled operating conditions. *Electrochimica Acta*, 54 :5267–5279, 2009. 23
- Meier Frank and Eigenberger Gerhart. Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for pem-fuel cells. *Electrochemical Acta*, 49 :1731–1742, 2004. 41
- Amanda C. Garcia, Valdecir A. Paganin, and Edson A. Ticianelli. Co tolerance of pdpt/c and pdptru/c anodes for pemfc. *Electrochimica Acta*, 53 :4309–4315, 2008. 8
- Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli, and Frederick T. Wagner. Activity benchmarks and requirements for pt, pt-alloy, and non-pt oxygen reduction catalysts for pemfcs. *Applied Catalysis B : Environmental*, 56 :9–35, 2005. 8
- Gérard Gebel, Olivier Diat, Sylvie Escribano, and Renaut Mosdale. Water profile determination in a running pemfc by small-angle neutron scattering. *Journal of Power Sources*, 179(1) :132–139, 2008. 33
- Mathias Gerard, Jean-Philippe Poirot-Crouvezier, Daniel Hissel, and Marie-Cecile Pera. Distribution study of species and current density during oxygen starvation. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 2010. 82
- Luc Gerbaux. *Modélisation d’une pile à combustible de type hydrogène/air et validation expérimentale*. PhD thesis, INPG, 1996. 35, 40

- Dietmar Gerteisen, Timothy Heilmann, and Christoph Ziegler. Modeling the phenomena of dehydration and flooding of a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 187 :165–181, 2009. 34
- P. C. Ghosh, T. Wüster, H. Dohle, N. Kimiaie, J. Mergel, and D. Stolten. Analysis of single pem fuel cell performances based on current density distribution measurement. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 3 :351, 2006. 51
- H. Girault. *Electrochimie physique et analytique*. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001. 57, 58
- R. Glises, D. Hissel, F. Harel, and M.C. Pera. New design of a pem fuel cell air automatic climate control unit. *Journal of Power Sources*, 150 :78–85, 2005. 16
- Joshua Golbert and Daniel R. Lewin. Model-based control of fuel cells : (1) regulatory control. *Journal of Power Sources*, 135 :135–151, 2004. 34
- Markus Grotzsch, Michael Mangold, and Achim Kienle. Analysis of the coupling behavior of pem fuel cells and dc-dc converters. *Energies*, 2 :71–96, 2009. 100
- Alex Hakenjos and Christopher Hebling. Spatially resolved measurement of pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 145 :307–311, 2005. 51
- Karl-Heinz Hauer, Roland Potthast, Thorsten Wuster, and Detlef Stolten. Magnetotomography—a new method for analysing fuel cell performance and quality. *Journal of Power Sources*, 143 :67–74, 2005. 51
- J. Peter Hensel, Randall S. Gemmen, Jimmy D. Thornton, Jeffrey S. Vipperman, William W. Clark, and Brian A. Bucci. Effects of cell-to-cell fuel mal-distribution on fuel cell performance and a means to reduce mal-distribution using mems micro-valves. *Journal of Power Sources*, 164 :115–125, 2007. 25
- A. Hernandez, D. Hissel, and R. Outbib. Non linear state space modelling of a pemfc. *Fuel Cells*, 6(1) :38–46, 2005. 34
- James Hinebaugh and A. Bazylak. Condensation based pore network modeling of water transport in hydrophobic pemfc gdl. *Proceedings of ASME 2009 Fuel Cells*, 2009. 35
- D. Hissel, M.C. Pera, and J.M. Kauffmann. Diagnosis of automotive fuel cell power generators. *Journal of Power Sources*, 128 :239–246, 2004. 18
- J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, and Y. Wang. An overview of hydrogen production technologies. *Catalysis Today*, 139 :244–260, 2009. 5
- W. Huang, B. Zhou, and A. Sobiesiak. Steady and unsteady modeling of single pemfc with detailed thermoelectrochemical model. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(10) :A1945–A1054, 2006. 123

- Charles-Emile Hubert, Patrick Achard, and Rudolf Metkemeijer. Study of a small heat and power pem fuel cell system generator. *Journal of Power Sources*, 156 :64–70, 2006. 17
- Y.H. Hung, P.H. Lin, C.H. Wu, and C.W. Hong. Real-time dynamic modeling of hydrogen pemfcs. *Journal of Franklin Institute*, 345(2) :182–203, 2008. 34
- Minoru Inaba, Taro Kinumoto, Masayuki Kiriake, Ryota Umebayashi, Akimasa Tasaka, and Zempachi Ogumi. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51 :5746–5753, 2006. 67
- Satish G. Kandlikar and Zijie Lu. Thermal management issues in a pemfc stack – a brief review of current status. *Applied Thermal Engineering*, 29 :1276–1280, 2009. 17
- Jungtak Kang, Dong Won Jung, Soon Park, Jong-Hyun Lee, Jaejoon Ko, and Junbom Kim. Accelerated test analysis of reversal potential caused by fuel starvation during pemfcs operation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 :3727–3735, 2010. 66, 68
- G.-S. Kim, J. St-Pierre, K. Promislow, and B. Wetton. Electrical coupling in proton exchange membrane fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 152 :210–217, 2005. 13
- M. Kim, W.-Y. Lee, and C.-S. Kim. Development of the variable multi-ejector for a mini-bus pemfc system. *ECS Transactions*, 5(1) :773–780, 2007. 15, 25
- A. Kirubakaran, Shailendra Jain, and R.K. Nema. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 :2430–2440, 2009. 5, 28
- Gerhard Konrad, Marc Sommer, Birgit Loschko, Andreas Schell, and Andreas Docter. *System design for vehicle applications : Daimler Chrysler*. Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications, 2003. 26
- Ahmed Kovacevic, Nikola Stosic, and Ian K. Smith. Numerical simulation of combined screw compressor–expander machines for use in high pressure refrigeration systems. *Simulation Modeling Practice and Theory*, 14 :1143–1154, 2006. 15
- A.A. Kulikovsky, H. Scharmann, and K. Wippermann. On the origin of voltage oscillations of a polymer electrolyte fuel cell in galvanostatic regime. *Electrochemistry Communications*, 6 :729–736, 2004. 71
- Heikki Kumpulainen, Terttu Peltonen, Ulla Koponen, Mikael Bergelin, Matti Valkiainen, and Mikael Wasberg. In situ voltammetric characterization of pem fuel cell catalyst layers. Technical report, VTT Research notes, 2002. 58
- Sumit Kundu, Michael Fowler, Leonardo C. Simon, and Rami Abouatallah. Reversible and irreversible degradation in fuel cells during open circuit voltage durability testing. *Journal of Power Sources*, 182 :254–258, 2008. 22, 113

- C. Kunusch, A. Husar, P.F. Puleston, M.A. Mayosky, and J.J. More. Linear identification and model adjustment of a pem fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :3581–3587, 2008. 34
- Jérôme Lachaize. *Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à Pile à Combustible (PAC) destinés à la traction*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004. 28
- Elie Laffly, Marie-Cecile Pera, and Daniel Hissel. Polymer electrolyte membrane fuel cell modelling and parameters estimation for ageing consideration. *IEEE International Symposium*, pages 180–185, 2007. 34
- Zhixiang Liu, Lizhai Yang, and Zongqiang Mao. Behavior of pemfc in starvation. *Journal of Power Sources*, 157 :166–176, 2006. 66, 71
- Digby D. Macdonald. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochemical Acta*, 51 :1376–1388, 2006. 57
- R.F. Mann, J.C. Amphlett, B.A. Peppley, and C.P. Thurgood. Application of butler-volmer equations in the modelling of activation polarization for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161 :775–781, 2006. 7
- Gael Maranzana, Olivier Lottin, Thibaut Colinart, Sylvain Chupin, and Sophie Didier-jean. A multi-instrumented polymer exchange membrane fuel cell : Observation of the in-plane non-homogeneities. *Journal of Power Sources*, 180 :748–754, 2008. 33, 66, 81
- Viral Mehta and Joyce Smith Cooper. Review and analysis of pem fuel cell design and manufacturing. *Journal of Power Sources*, 114 :32–53, 2003. 11, 12
- Fabrice Micoud. *Influence d’un support MOx ($M = W, Ti$) sur les propriétés Electro-catalytiques de nanoparticules de platine*. PhD thesis, INPG, 2009. 58
- Fabian Mueller, Jack Brouwer, Sanggyu Kang, Han-Sang Kim, and Kyoungdoug Min. Quasi-three dimensional dynamic model of a proton exchange membrane fuel cell for system and controls development. *Journal of Power Sources*, 163 :814–829, 2007. 35
- Mustapha Najjari, Faycel Khemili, and Sassi Ben Nasrallah. The effects of the cathode flooding on the transient responses of a pem fuel cell. *Renewable Energy*, 33 :1824–1831, 2008. 11
- Matti Noponen, Tuomas Mennola, Mikko Mikkola, Tero Hottinen, and Peter Lund. Measurement of current distribution in a free-breathing pemfc. *Journal of Power Sources*, 106 :304–312, 2002. 51
- Sang-Kyun Park and Song-Yul Choe. Dynamic modeling and analysis of a 20-cell pem fuel cell stack considering temperature and two-phase effects. *Journal of Power Sources*, 179 :660–672, 2008. 35

- Timothy W. Patterson and Robert M. Darling. Damage to the cathode catalyst of a pem fuel cell caused by localized fuel starvation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (4) :A183–A185, 2006. 26
- Jean-Christophe Perrin. *Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en piles à combustible*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006. 10
- F. Philipps, G. Simons, and K. Schiefer. Dynamic investigation of pefc stacks in interaction with the air supply system. *Journal of Power Sources*, 154 :412–419, 2006. 15, 26, 27
- I. Pilatowsky, R.J. Romero, C.A. Isaza, S.A. Gamboa, W. Rivera, P.J. Sebastian, and J. Moreira. Simulation of an air conditioning absorption refrigeration system in a co-generation process combining a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 :3174–3182, 2007. 8
- Stefan Pischinger, Carsten Schonfelder, and Jurgen Ogrzewalla. Analysis of dynamic requirements for fuel cell systems for vehicle applications. *Journal of Power Sources*, 154 :420–427, 2006. 13, 26
- Jean-Philippe Poirot-Crouvezier. *Modélisation dynamiques des phénomènes hydrauliques, thermiques et électriques dans un groupe électrogène à pile à combustible destiné à l'application automobile*. PhD thesis, INPG, 2000. 6, 35, 39, 40, 42, 43
- Jay T. Pukrushpan, Anna G. Stefanopoulou, and Huei Peng. Control of fuel cell breathing. *IEEE Control Systems*, 24(2) :30–46, 2004. 66
- Zhigang Qi and Arthur Kaufman. Improvement of water management by a microporous sublayer for pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 109 :38–46, 2002. 11
- Shuguo Qu, Xiaojin Li, Ming Hou, Zhigang Shao, and Baolian Yi. The effect of air stoichiometry change on the dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 185 :302–310, 2008. 67
- FY 2002 Progress Report. Air management subsystems. Technical report, 2002. 15
- B. Rismanchi and M.H. Akbari. Performance prediction of proton exchange membrane fuel cells using a three-dimensional model. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :439–448, 2008. 35
- O.A. Rosyid, D. Jablonski, and U. Hauptmanns. Risk analysis for the infrastructure of a hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 :3194–3200, 2007. 15
- Melik Sahraoui, Chafik Kharrat, and Kamel Halouanib. Two-dimensional modeling of electrochemical and transport phenomena in the porous structures of a pemfc. *international journal of hydrogen energy*, 34 :3091–3103, 2009. 35

- Remi Saisset. *Contribution à l'étude systémique de dispositifs énergétiques à composants électrochimiques*. PhD thesis, Institut national polytechnique de Toulouse, 2004. 42
- Remi Saisset, Guillaume Fontes, Christophe Turpin, and Stephan Astier. Bond graph model of a pem fuel cell. *Journal of Power Sources*, 156 :100–107, 2006. 35
- Wolfgang Schmittinger and Ardalan Vahidi. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180 : 1–14, 2008. 21
- Pascal Schott and Pierre Baurens. Fuel cell operation characterization using simulation. *Journal of Power Sources*, 156 :85–91, 2005. 35, 50
- M. F. Serincan and S. Yesilyurt. Transient analysis of proton electrolyte membrane fuel cells (pemfc) at start-up and failure. *Fuel Cells*, 2 :118–127, 2007. 35
- A. Shahin, B. Huang, J.P. Martin, S. Pierfederici, and B. Davat. New non-linear control strategy for non-isolated dc/dc converter with high voltage ratio. *Energy Conversion and Management*, 51 :56–63, 2010. 28
- Bhaskar Sompalli, Brian A. Litteer, Wenbin Gu, and Hubert A. Gasteiger. Membrane degradation at catalyst layer edges in pemfc meas. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(12) :B1349–B1357, 2007. 68
- Daniel G. Strickland, Shawn Litster, and Juan G. Santiago. Current distribution in polymer electrolyte membrane fuel cell with active water management. *Journal of Power Sources*, 174 :272–281, 2007. 51
- Jurgen Stumper, Michael Lohr, and Stephen Hamada. Diagnostic tools for liquid water in pem fuel cells. *Journal of Power Sources*, 143 :150–157, 2005. 51
- Jing Sun and Ilya V. Kolmanovsky. Load governor for fuel cell oxygen starvation protection : a robust nonlinear reference governor approach. *IEEE Control Systems Magazine*, 13(6), November 2005. 26, 66
- Kazuya Tajiri, Chao-Yang Wang, and Yuichiro Tabuchi. Water removal from a pemfc during gas purge. *Electrochimica Acta*, 53 :6337–6343, 2008. 26
- H. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, and M. Pan. A degradation study of nafion proton exchange membrane of pem fuel cells,. *Journal of Power Sources*, 170 :85–92, 2007. 123
- Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda, and Yoshinori Miyazaki. Analysis of electrocatalyst degradation in pemfc caused by cell reversal during fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 130 :42–49, 2004. 66
- Akira Taniguchi, Tomoki Akita, Kazuaki Yasuda, and Yoshinori Miyazaki. Analysis of degradation in pemfc caused by cell reversal during air starvation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 :2323–2329, 2008. 66

- Mestan Tekin, Daniel Hissel, Marie-Cecile Pera, and Jean-Marie Kauffmann. Energy consumption reduction of a pem fuel cell motor-compressor group thanks to efficient control laws. *Journal of Power Sources*, 156 :57–63, 2006. 26
- A. Testa, S. De Caro, D. Caniglia, V. Antonucci, M. Ferraro, and F. Sergi. Compensation of the low frequency current ripple in single phase grid connected fuel cell power systems. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2009. 100
- Phatiphat Thounthong and Bernard Davat. Study of a multiphase interleaved step-up converter for fuel cell high power applications. *Energy Conversion and Management*, 51 :826–832, 2010. 17, 28
- Sukkee Um and C.Y. Wang. Three-dimensional analysis of transport and electrochemical reactions in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 125 :40–51, 2004. 34, 35
- USDOE. Fuel cell system for transportation - 2005 cost estimate. Technical report, US. DOE, 2005. 20
- Ardalan Vahidi, Anna Stefanopoulou, and Huei Peng. Model predictive control for starvation prevention in a hybrid fuel cell system. *American Control Conference*, (ISBN : 0-7803-8335-4), June 2004. 66
- Ardalan Vahidi, Ilya Kolmanovsky, and Anna Stefanopoulou. Constraint management in fuel cells : A fast reference governor approach. In *American Control Conference, 2005. Proceedings of the 2005*, volume 6, pages 3865–3870, 2005. 26
- Alexandre Vaudrey. *Analyse thermodynamique en dimensions finies du système pile a combustible*. PhD thesis, Universite de Franche-Comte, 2009. 16
- B. Wahdame, L. Girardot, D. Hissel, F. Harel, X. François, D. Candusso, M.-C. Pera, and L. Dumercy. Impact of power converter current ripple on the durability of a fuel cell stack,. *Industrial Electronics IEEE International Symposium*, pages 1495–1500, 2008. 100
- Chao-Yang Wang. Fundamental models for fuel cell engineering. *Chemical Review*, 104 : 4727–4766, 2004. 44
- Yong Wang, Seeyoung Choi, and Eunchul Lee. Efficient and ripple-mitigating dc–dc converter for residential fuel cell system. *Electrical Power and Energy Systems*, 31 : 43–49, 2009. 28
- Yun Wang and Chao-Yang Wang. Transient analysis of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 50 :1307–1315, 2005. 35
- D. P. Wilkinson, M. Blanco, H. Zhao, J. Wu, and H. Wang. Dynamic flow field for fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10(9) :B155–B160, 2007. 25
- H. William. *Numerical Recipes in C*, volume Second Edition. Cambridge University Press, 1992. 38, 117

- Chi-Jen Yang. An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile. *Energy Policy*, 37 :1805–1808, 2009. 8
- N. Yousfi-Steiner, Ph. Mocoteguy, D. Candusso, and D. Hissel. A review on polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst degradation and starvation issues : Causes, consequences and diagnostic for mitigation. *Journal of Power Sources*, 194 :130–145, 2009. 23
- Li-Jun Yu, Geng po Ren, Ming jun Qin, and Xiu min Jiang. Transport mechanisms and performance simulations of a pem fuel cell with interdigitated flow field. *Renewable Energy*, 34 :530–543, 2009. 35
- Nada Zamel and Xianguo Li. Non-isothermal multi-phase modeling of pem fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. 35
- Xigui Zhang, Dan Zheng, and Tao Wang. A preliminary study of a miniature planar 6-cell pemfc stack combined with a small hydrogen storage canister. *Journal of Power Sources*, 166 :441–444, 2007. 14

BIBLIOGRAPHIE PERSONNELLE

Articles parus dans des revues internationales

- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel et M.-C. Péra, Ripple current effects on PEMFC ageing test by experimental and modelling, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, **Vol. 8**, (2011)
- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel et M.-C. Péra, Oxygen starvation analysis during air feeding faults in PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 12295-12307, (2010)
- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel et M.-C. Péra, Distribution study of species and current density during oxygen starvation, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, **Vol. 7** (5), (2010)
- A. A. Franco, M. Gerard, M. Guinard, B. Barthe et O. Lemaire, Carbon Catalyst-Support Corrosion in Polymer Electrolyte Fuel Cells : Mechanistic Insights, *ECS Transaction*, **13** (15), 35 (2008)
- A.A. Franco and M. Gerard, Transient model of carbon catalyst-support corrosion in a PEFC : multi-scale coupling with electro-catalysis and impact on performance degradation, *Journal of the Electrochemical Society*, **155** (4) B367-B384 (2008)

Conférence internationale (oral)

- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel et M.-C. Péra, Oxygen starvation effects on PEMFC durability, *8th International Fuel Cell Science, Engineering & Technology Conference (ASME)*, Brooklyn (New York, USA), 14-16 June 2010, ISBN 978-0-7918-3875-4 Order No. I842CD
- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel et M.-C. Péra, Ripple current effects on PEMFC ageing test by experimental and modeling, *8th International Fuel Cell Science, Engineering & Technology Conference (ASME)*, Brooklyn (New York, USA), 14-16 June 2010, ISBN 978-0-7918-3875-4 Order No. I842CD

- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel, M.-C. Péra, A. Mempoiteil et B. Bador, Effects on performance and durability on PEMFC during oxygen starvation by measuring and modeling the current distribution along the cell, *European Fuel Cell Forum (EFCF)*, Lucerne (Suisse), 29 June-2 July 2009
- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, D. Hissel, M.-C. Péra, A. Mempoiteil et B. Bador, Distribution study of species and current density during oxygen starvation, *7th International Fuel Cell Science, Engineering & Technology Conference (ASME)*, Newport Beach (California, USA), 8-10 June 2009, ISBN 978-0-7918-3847-1 Order No. I814CD
- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier et P. Schott, PEMFC fuel cell/system interactions : analysis of the stack conditions to minimize the oxygen starvation and impact on the fuel cell degradation, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference (FDFC)*, Nancy (France), 10-12 December 2008, ISBN 978-2-7466-0413-1

Conférence internationale (poster)

- M. Gerard, J.-P. Poirot-Crouvezier, P. Schott, D. Hissel et M.-C. Péra, Multi-physic PEMFC stack 3D model : a new discretization to understand the effect of the system parameters to the local condition, *Fundamentals and Developments of Fuel Cells Conference (FDFC)*, Nancy (France), 10-12 December 2008, ISBN 978-2-7466-0413-1

Conférence nationale (oral)

- M. Gerard and A.A. Franco, Transient model of carbon catalyst-support corrosion in a PEFC, *Groupe de Recherche (GDR)*, Nancy (France), 24-25 October 2007

Conférence nationale (poster)

- M. Gerard, Etude par la modélisation des interactions d'un système complexe multi-physiques et multi-échelles : la pile à combustible PEMFC, *Journée des Jeunes Chercheurs en Génie Electrique (JCGE'O8)*, Lyon (France), 16-17 December 2008

ANNEXE A

ANALYSE FONCTIONNELLE DU SYSTÈME PEMFC

L'analyse fonctionnelle permet de d'identifier les fonctions d'un système pour élaborer le cahier des charges fonctionnel. C'est une méthode permettant d'identifier toutes les fonctions d'un système et leurs relations en faisant abstractions des solutions existantes pour exprimer un besoin.

A.1 Définition

L'objectif de l'analyse fonctionnelle présentée ici est de recenser les interactions existant entre les différents groupes d'un système PEMFC, ainsi que celle existant entre ces derniers et le milieu extérieur.

Cette analyse fonctionnelle, basée sur celle d'un système complet, est réalisée sur les 4 sous-systèmes suivants :

- le groupe gestion de l'hydrogène (groupe A) :
 - ★ Considéré de l'entrée du détendeur basse pression, jusqu'à l'échappement
 - ★ Comprend les éléments dédiés à la gestion thermique et hydrique en entrée pile
 - ★ Ne comprend pas le stockage d'hydrogène
- le groupe gestion de l'air (groupe B) :
 - ★ Considéré de la prise d'air ambiant (ou de l'entrée du détendeur basse pression pour le cas O₂), jusqu'à l'échappement
 - ★ Comprend les éléments dédiés à la gestion thermique et hydrique en entrée pile
 - ★ Ne comprend pas le stockage d'oxygène éventuel
- le groupe gestion thermique (groupe C)
 - ★ Comprend l'ensemble des échangeurs de chaleur présents à l'intérieur du système, ainsi que ceux dédiés à l'échange avec le milieu extérieur (radiateur le plus souvent).
- le groupe gestion électrique (groupe D)

- ★ Comprend le convertisseur placé en sortie de pile, le bus continu et le stockage d'énergie électrique (batteries, supercapacités).

On notera que certains des composants du système, notamment ceux liés à la thermique, sont présents simultanément dans différents groupes.

Les différentes phases ou modes d'utilisation du système sont

- Mode nominal
- Mode ralenti ou basse puissance
- Mode démarrage
- Mode arrêt (procédure d'arrêt optimal du système en mettant en œuvre les actions prévues)
- Mode pic de puissance

Une analyse fonctionnelle est faite pour chaque groupe sur les 5 modes d'utilisation. Chaque groupe constitue un élément du milieu extérieur pour les autres groupes. Certaines analyses fonctionnelles en fonction de la phases de fonctionnement du même groupe sont identiques. Elles sont donc regroupées.

Les éléments du milieu extérieur sont les suivants :

- Ambiance : caractéristique du milieu extérieur (température, pression, humidité, poussière, huile...)
- Profil d'utilisation (variations de la charge)
- Environnement technique (encombrement volumique et massique, emplacement par rapport à d'autres composants)
- Réglementation (respect des normes en vigueur, telle que pollution, bruits, matières interdites, sécurité)
- Homme (opérateur, utilisateur...)
- Stack (pile PEMFC qui comprend les AME, les plaques bipolaire, les plaques collectrices de courants, les plaques terminales)
- Récupération et stockage de l'eau liquide
- Échappement des gaz en sortie du stack
- Source d'hydrogène
- Source d'oxygène (contenu dans l'air ambiant ou réservoir d'oxygène sous pression)

A.2 Le groupe gestion de l'hydrogène

A.2.1 Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'hydrogène en mode nominal, basse puissance et pic de puissance

La fonction principale du groupe gestion de l'hydrogène en mode stationnaire ou basse puissance ou pic de puissance (Fig. A.2.1) est :

FpA1 : amener à la pile un débit d'hydrogène issu du réservoir d'hydrogène en quantité correspondant à celle demandée par le superviseur, avec un taux d'hygrométrie et une température conforme aux spécifications du superviseur, en lien avec le courant demandé à la pile, en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

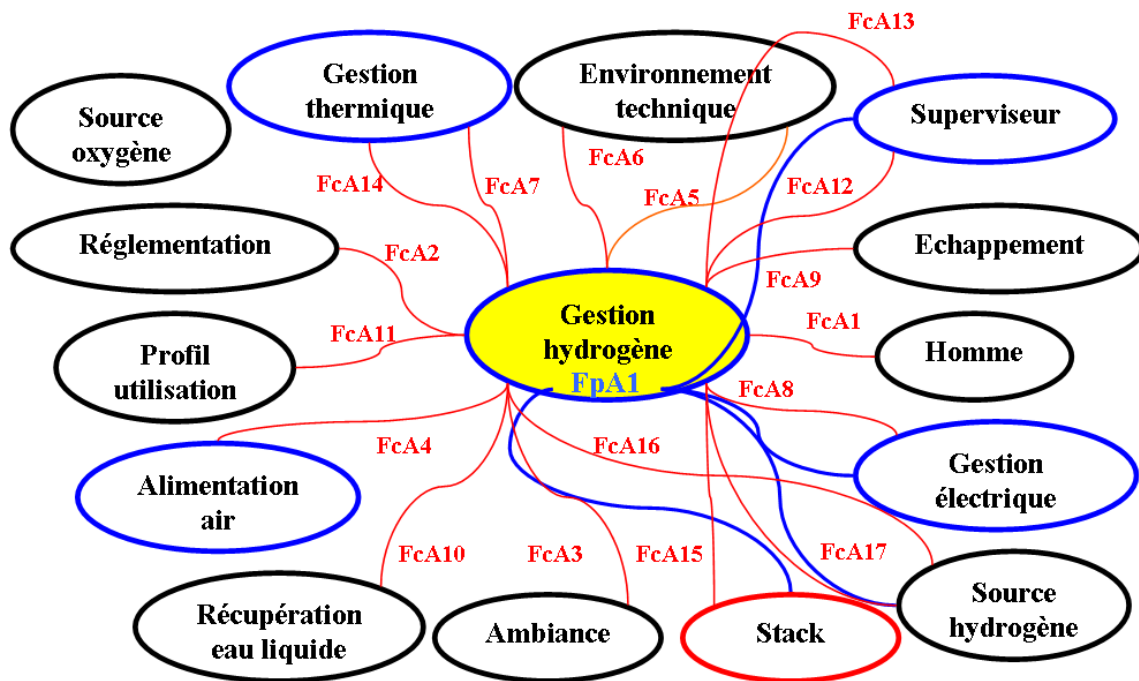


Figure A.2.1 – analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'hydrogène en mode nominal ou pic de puissance ou basse puissance

- FcA1 : le groupe A doit respecter l'homme
- FcA2 : le groupe A doit respecter la réglementation
- FcA3 : le groupe A doit résister à l'ambiance extérieure (température)
- FcA4 : le groupe A doit avoir sa pression anodique identique à celle de la cathode
- FcA5 : le groupe A doit respecter l'environnement technique auquel il appartient
- FcA6 : le groupe A doit résister à l'environnement technique auquel il appartient
- FcA7 : le groupe A doit réguler la température d'entrée de l'hydrogène dans l'anode à l'aide du circuit de refroidissement du groupe gestion thermique
- FcA8 : le groupe A doit s'adapter au courant instantané demandé par le bus continu
- FcA9 : le groupe A doit évacuer par purge l'azote qui stagne dans l'anode
- FcA10 : le groupe A doit récupérer l'eau liquide à l'aide d'un séparateur de phase pour éviter qu'il y ait circulation d'eau liquide et création de bouchon d'eau dans l'anode
- FcA11 : le groupe A doit s'adapter aux profils de la charge
- FcA12 : le groupe A doit répondre aux consignes du superviseur
- FcA13 : le groupe A doit informer le superviseur de son état et diagnostic
- FcA14 : le groupe A doit résister au système de gestion thermique du stack
- FcA15 : le groupe A doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes, tenue mécanique de la membrane à la pression)
- FcA16 : le groupe A doit s'adapter aux caractéristiques du carburant (température)
- FcA17 : le groupe A doit résister au système de stockage du carburant (débit, pression élevées ou faibles)

A.2.2 Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'hydrogène en mode démarrage

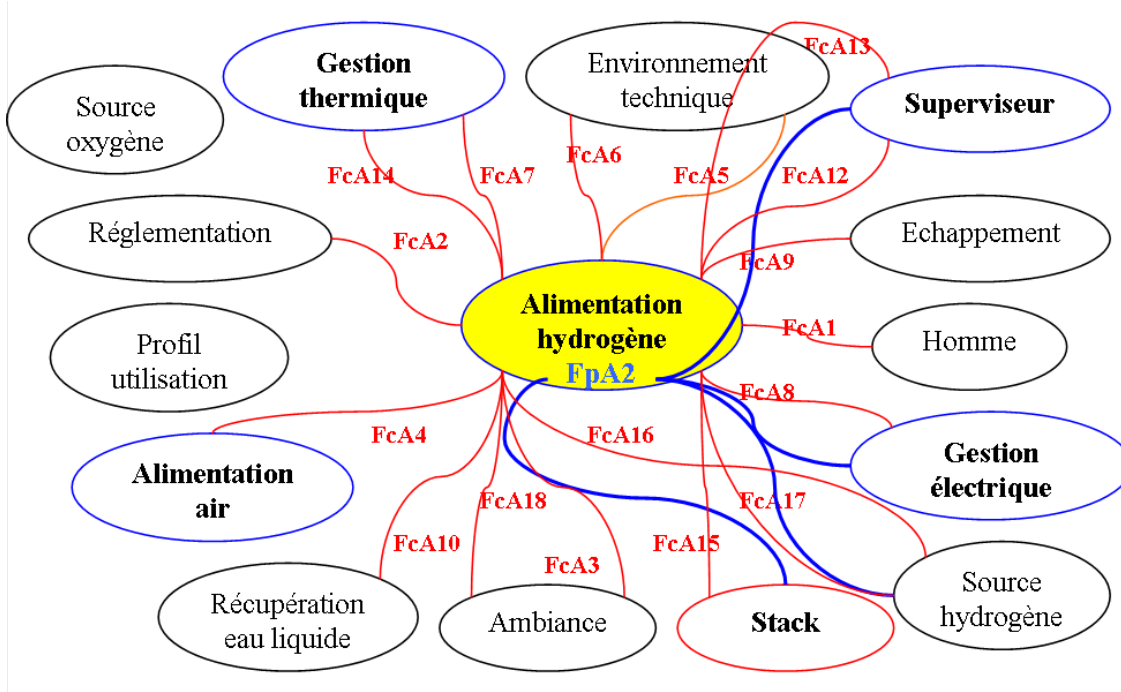


Figure A.2.2 – analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'hydrogène en mode démarrage

La fonction principale du groupe gestion de l'hydrogène en mode démarrage (Fig. A.2.2) est :

FpA2 : activer l'arrivée d'hydrogène et la mise en recirculation de l'hydrogène avec un taux d'hygrométrie et une température conforme aux spécifications du superviseur, en lien avec le courant demandé à la pile, en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

FcA1 : le groupe A doit respecter l'homme

FcA2 : le groupe A doit respecter la réglementation

FcA3 : le groupe A doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcA4 : le groupe A doit avoir sa pression anodique identique à celle de la cathode

FcA5 : le groupe A doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcA6 : le groupe A doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcA7 : le groupe A doit réguler sa température d'entrée de l'hydrogène dans l'anode à l'aide du circuit de refroidissement du groupe gestion thermique

FcA8 : le groupe A doit s'adapter au courant instantané demandé par le bus continu

FcA9 : le groupe A doit évacuer par purge l'azote qui stagne dans l'anode

FcA10 : le groupe A doit récupérer l'eau liquide à l'aide d'un séparateur de phase pour éviter qu'il y ai circulation d'eau liquide et création de bouchon d'eau dans l'anode

- FcA12 : le groupe A doit répondre aux consignes du superviseur
FcA13 : le groupe A doit informer le superviseur de son état et diagnostic
FcA14 : le groupe A doit résister au système de gestion thermique du stack
FcA15 : le groupe A doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes, tenue mécanique de la membrane à la pression)
FcA16 : le groupe A doit s'adapter aux caractéristiques du carburant (température)
FcA17 : le groupe A doit résister au système de stockage du carburant (débit, pression élevées ou faibles)
FcA18 : le groupe A doit démarrer dans toutes les conditions climatiques

A.2.3 Analyse fonctionnelle du groupe hydrogène en mode arrêt

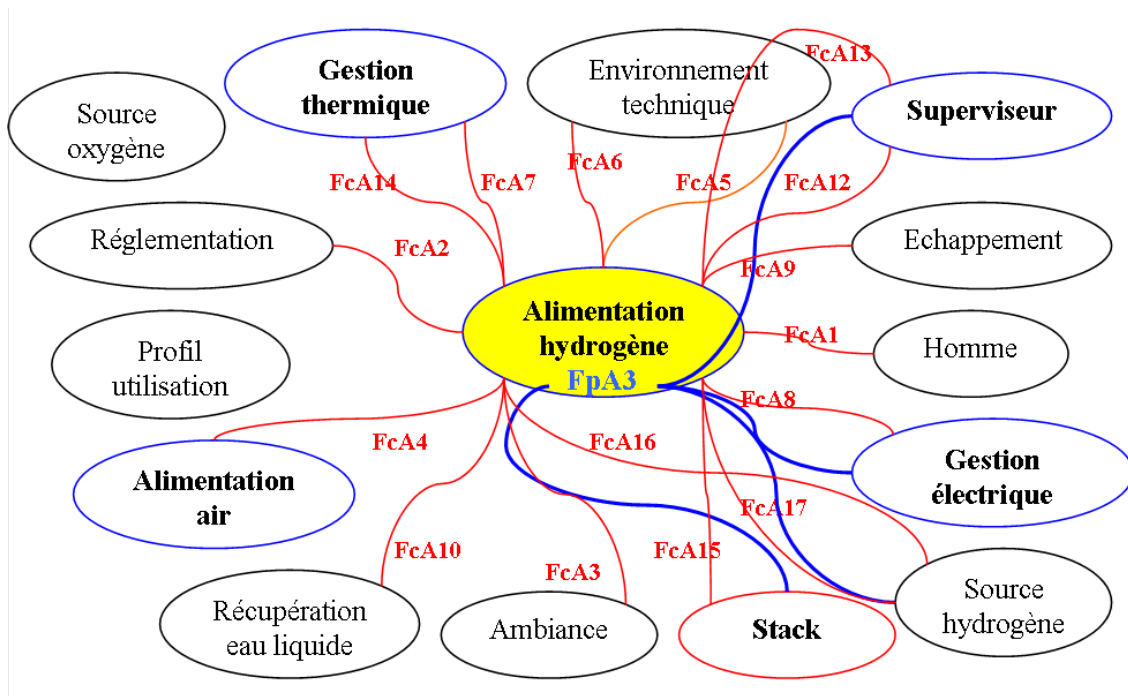


Figure A.2.3 – analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'hydrogène en mode arrêt

La fonction principale du groupe gestion de l'hydrogène en mode arrêt (Fig. A.2.3) est :

FpA3 : s'arrêter sur demande du superviseur, fermer toutes ses vannes d'arrivée d'hydrogène et purger si nécessaire les canaux en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

- FcA1 : le groupe A doit respecter l'homme
FcA2 : le groupe A doit respecter la réglementation
FcA3 : le groupe A doit résister à l'ambiance extérieure (température)
FcA4 : le groupe A doit avoir sa pression anodique identique à celle de la cathode
FcA5 : le groupe A doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

- FcA6 : le groupe A doit résister à l'environnement technique auquel il appartient
 FcA7 : le groupe A doit réguler sa température d'entrée de l'hydrogène dans l'anode à l'aide du circuit de refroidissement du groupe gestion thermique
 FcA8 : le groupe A doit s'adapter au courant instantané demandé par le bus continu
 FcA9 : le groupe A doit évacuer par purge l'azote qui stagne dans l'anode
 FcA10 : le groupe A doit récupérer l'eau liquide à l'aide d'un séparateur de phase pour éviter qu'il y ai circulation d'eau liquide et création de bouchon d'eau dans l'anode
 FcA12 : le groupe A doit répondre aux consignes du superviseur
 FcA13 : le groupe A doit informer le superviseur de son état et diagnostic
 FcA14 : le groupe A doit résister au système de gestion thermique du stack
 FcA15 : le groupe A doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes, tenue mécanique de la membrane à la pression)
 FcA16 : le groupe A doit s'adapter aux caractéristiques du carburant (température)
 FcA17 : le groupe A doit résister au système de stockage du carburant (débit, pression élevées ou faibles)

A.3 Groupe gestion de l'air

A.3.1 Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'air en mode nominal, basse puissance et pic de puissance

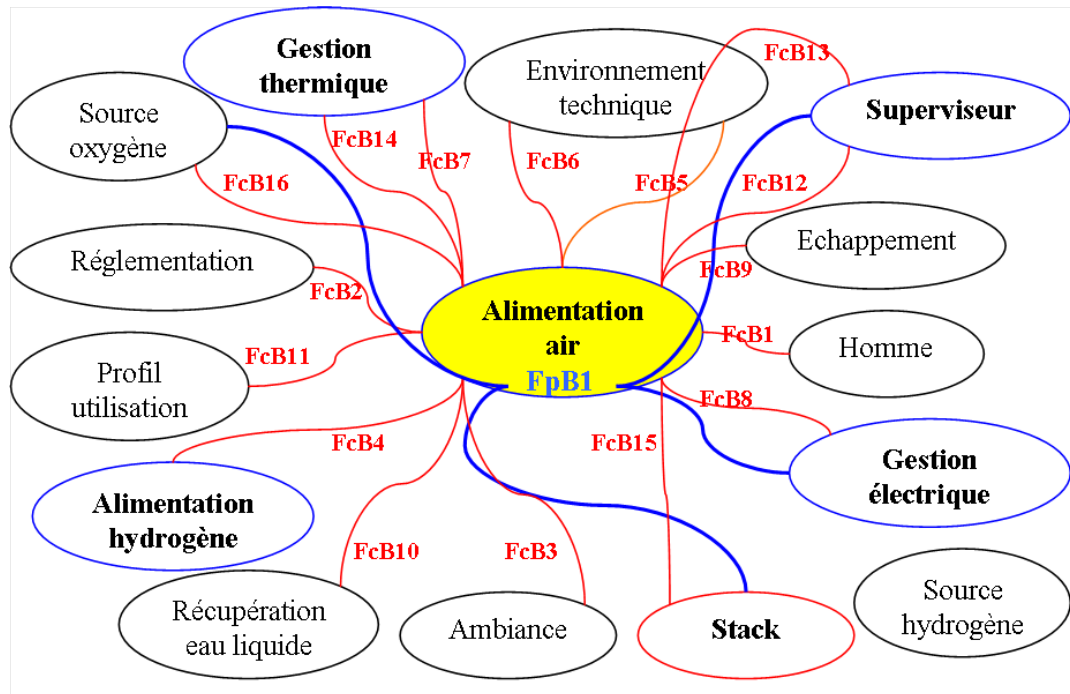


Figure A.3.1 – analyse fonctionnelle du groupe gestion d'air en mode stationnaire ou basse puissance ou pic de puissance

La fonction principale du groupe gestion de l'air en mode stationnaire ou basse puissance ou pic de puissance (Fig. A.3.1) est :

FpB1 : amener à la pile un débit d'oxygène issu de la source d'oxygène (air extérieur ou oxygène sous pression) en quantité correspondant à celle demandée par le superviseur, avec un taux d'hygrométrie et une température conforme aux spécifications du superviseur, en lien avec le courant demandé à la pile, en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

FcB1 : le groupe B doit respecter l'homme

FcB2 : le groupe B doit respecter la réglementation

FcB3 : le groupe B doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcB4 : le groupe B doit avoir sa pression cathodique identique à celle de l'anode

FcB5 : le groupe B doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcB6 : le groupe B doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcB7 : le groupe B doit réguler sa température d'entrée de l'air dans la cathode à l'aide du circuit de refroidissement du groupe gestion thermique

FcB8 : le groupe B doit s'adapter au courant instantané demandé par le bus continu

FcB9 : le groupe B doit évacuer l'azote et l'excédent d'oxygène dans l'atmosphère

FcB10 : le groupe B doit récupérer l'eau liquide à l'aide d'un séparateur de phase et d'un condenseur pour renouveler l'eau des humidificateurs (eau en circuit fermé)

FcB11 : le groupe B doit s'adapter aux profils de la charge

FcB12 : le groupe B doit répondre aux consignes du superviseur

FcB13 : le groupe B doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcB14 : le groupe B doit résister au système de gestion thermique du stack

FcB15 : le groupe B doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes, tenue mécanique de la membrane à la pression)

FcB16 : le groupe B doit s'adapter aux caractéristiques du comburant (température, qualité...)

A.3.2 Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'air en mode démarrage

La fonction principale du groupe gestion de l'air en mode démarrage (Fig. A.3.2) est :

FpB2 : activer l'arrivée d'oxygène avec un taux d'hygrométrie et une température conforme aux spécifications du superviseur, en lien avec le courant demandé à la pile, en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

FcB1 : le groupe B doit respecter l'homme

FcB2 : le groupe B doit respecter la réglementation

FcB3 : le groupe B doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcB4 : le groupe B doit avoir sa pression cathodique identique à celle de l'anode

FcB5 : le groupe B doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcB6 : le groupe B doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

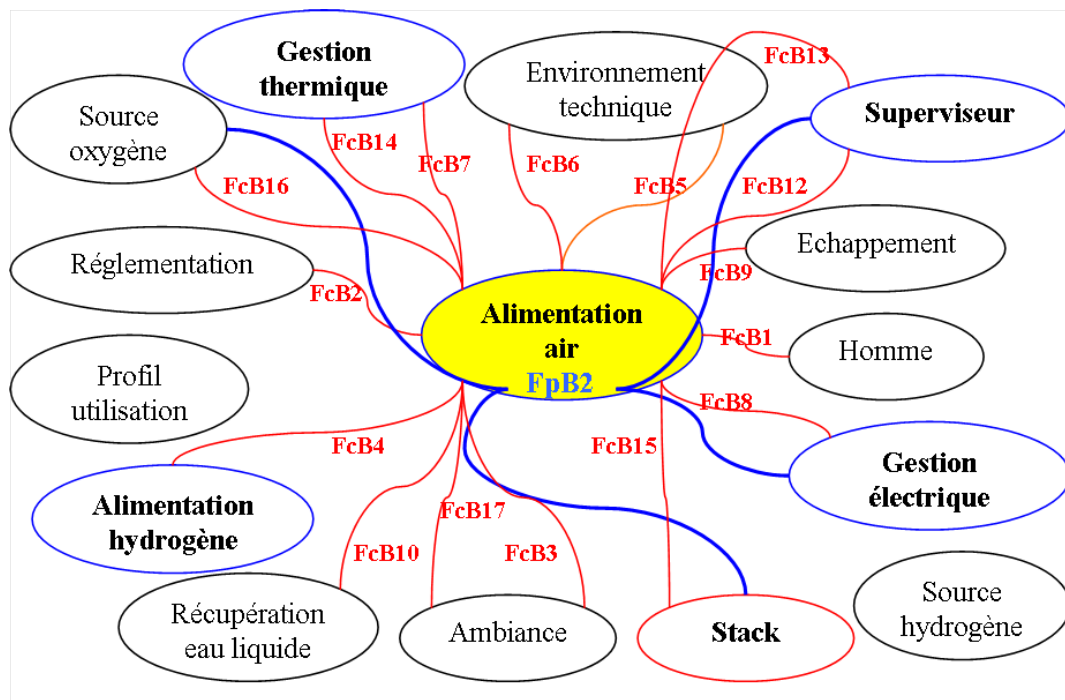


Figure A.3.2 – analyse fonctionnelle du groupe gestion d'air en mode démarrage

FcB7 : le groupe B doit réguler sa température d'entrée de l'air dans la cathode à l'aide du circuit de refroidissement du groupe gestion thermique

FcB8 : le groupe B doit s'adapter au courant instantané demandé par le bus continu

FcB9 : le groupe B doit évacuer l'azote et l'excédent d'oxygène dans l'atmosphère

FcB10 : le groupe B doit récupérer l'eau liquide à l'aide d'un séparateur de phase et d'un condenseur pour renouveler l'eau des humidificateurs (eau en circuit fermé)

FcB12 : le groupe B doit répondre aux consignes du superviseur

FcB13 : le groupe B doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcB14 : le groupe B doit résister au système de gestion thermique du stack

FcB15 : le groupe B doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes, tenue mécanique de la membrane à la pression)

FcB16 : le groupe B doit s'adapter aux caractéristiques du comburant (température, qualité...)

FcB17 : le groupe B doit démarrer dans toutes les conditions climatiques

A.3.3 Analyse fonctionnelle du groupe gestion de l'air en mode arrêt

La fonction principale du groupe gestion de l'air en mode arrêt (Fig. A.3.3) est :

FpB3 : s'arrêter sur demande du superviseur, fermer toutes les vannes d'entrée d'air et purger si nécessaire les canaux en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

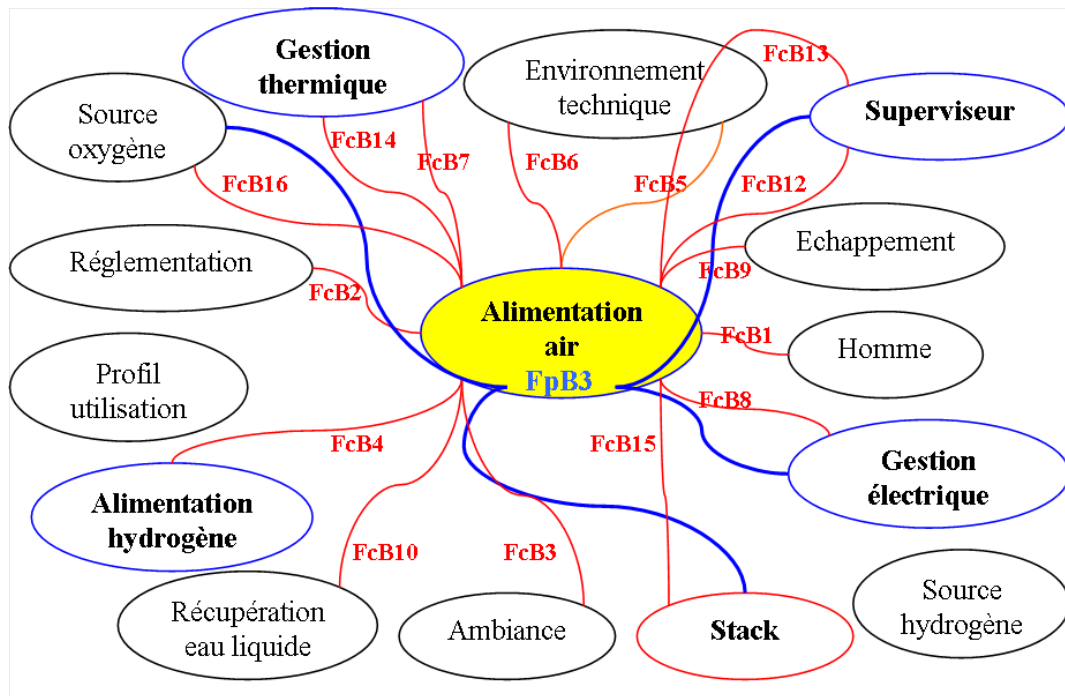


Figure A.3.3 – analyse fonctionnelle du groupe gestion d'air en mode arrêt

FcB1 : le groupe B doit respecter l'homme

FcB2 : le groupe B doit respecter la réglementation

FcB3 : le groupe B doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcB4 : le groupe B doit avoir sa pression cathodique identique à celle de l'anode

FcB5 : le groupe B doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcB6 : le groupe B doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcB7 : le groupe B doit réguler sa température d'entrée de l'air dans la cathode à l'aide du circuit de refroidissement du groupe gestion thermique

FcB8 : le groupe B doit s'adapter au courant instantané demandé par le bus continu

FcB9 : le groupe B doit évacuer l'azote et l'excédent d'oxygène dans l'atmosphère

FcB10 : le groupe B doit récupérer l'eau liquide à l'aide d'un séparateur de phase et d'un condenseur pour renouveler l'eau des humidificateurs (eau en circuit fermé)

FcB12 : le groupe B doit répondre aux consignes du superviseur

FcB13 : le groupe B doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcB14 : le groupe B doit résister au système de gestion thermique du stack

FcB15 : le groupe B doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes, tenue mécanique de la membrane à la pression)

FcB16 : le groupe B doit s'adapter aux caractéristiques du comburant (température, qualité...)

A.4 Groupe gestion thermique

A.4.1 Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode nominal

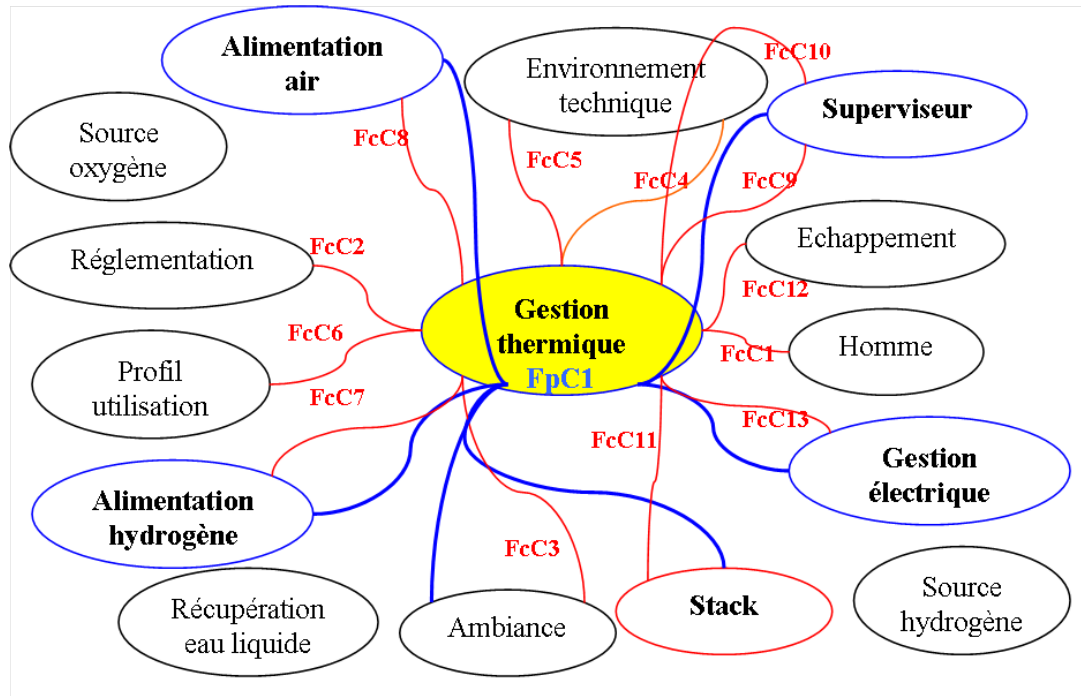


Figure A.4.1 – analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode nominal

Les fonctions principales du groupe gestion thermique en mode nominal sont (Fig. A.4.1) :

FpC1 : évacuer vers l'extérieur la chaleur produite par l'ensemble des sous systèmes en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

FpC1a : réguler une température constante de cœur de pile

FpC1b : permettre au groupe A de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans l'anode et d'évacuer la chaleur produite par les auxiliaires.

FpC1c : permettre au groupe B de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans la cathode et d'évacuer la chaleur produite par les auxiliaires.

FpC1d : permettre au groupe D d'évacuer la chaleur produite par ses composants (convertisseurs).

FcC1 : le groupe C doit respecter l'homme

FcC2 : le groupe C doit respecter la réglementation

FcC3 : le groupe C doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcC4 : le groupe C doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcC5 : le groupe C doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcC6 : le groupe C doit s'adapter aux différentes puissances de la charge

FcC7 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe hydrogène

FcC8 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe air

FcC9 : le groupe C doit répondre aux consignes du superviseur

FcC10 : le groupe C doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcC11 : le groupe C doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes)

FcC12 : le groupe C doit évacuer la chaleur vers l'extérieur via un radiateur

FcC13 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe gestion électrique.

A.4.2 Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode démarrage

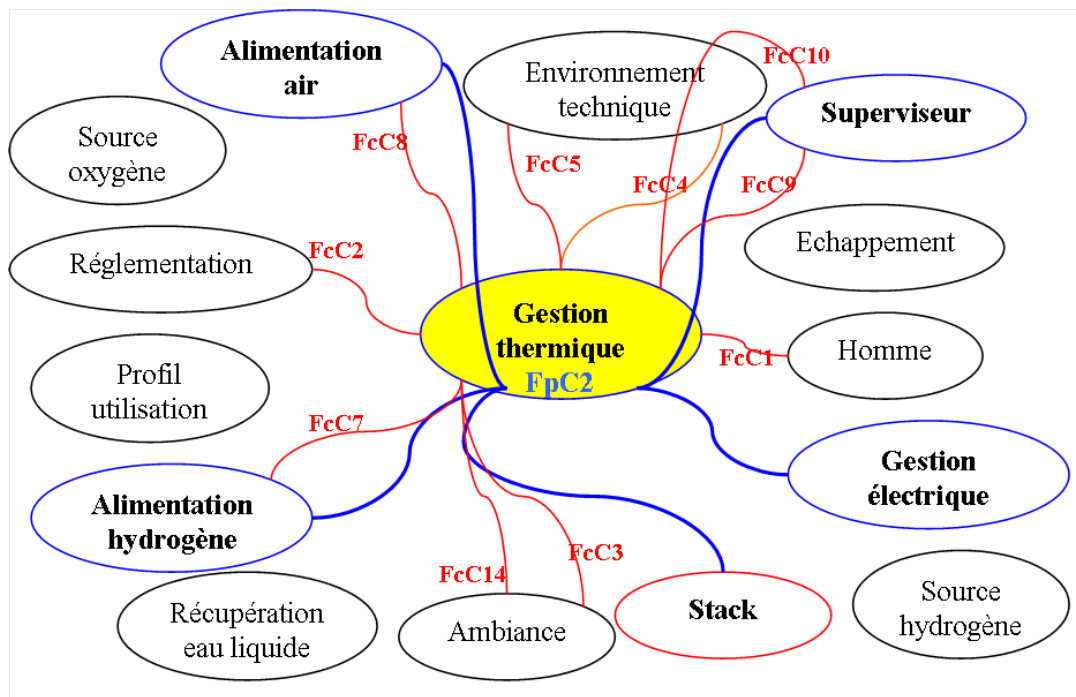


Figure A.4.2 – analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode démarrage

Les fonctions principales du groupe gestion thermique en mode démarrage sont (Fig. A.4.2) :

FpC2 : le groupe gestion thermique doit amener les sous-systèmes à une température adéquate pour démarrer dans de bonnes conditions la pile et son système en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

FpC2a : amener une température satisfaisante de cœur de pile

FpC2b : permettre au groupe hydrogène de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans l'anode.

FpC2c : permettre au groupe air de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans la cathode.

FcC1 : le groupe C doit respecter l'homme

FcC2 : le groupe C doit respecter la réglementation

FcC3 : le groupe C doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcC4 : le groupe C doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcC5 : le groupe C doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcC7 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe hydrogène

FcC8 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe air

FcC9 : le groupe C doit répondre aux consignes du superviseur

FcC10 : le groupe C doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcC14 : le groupe C doit démarrer dans toutes les conditions climatiques.

A.4.3 Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode arrêt

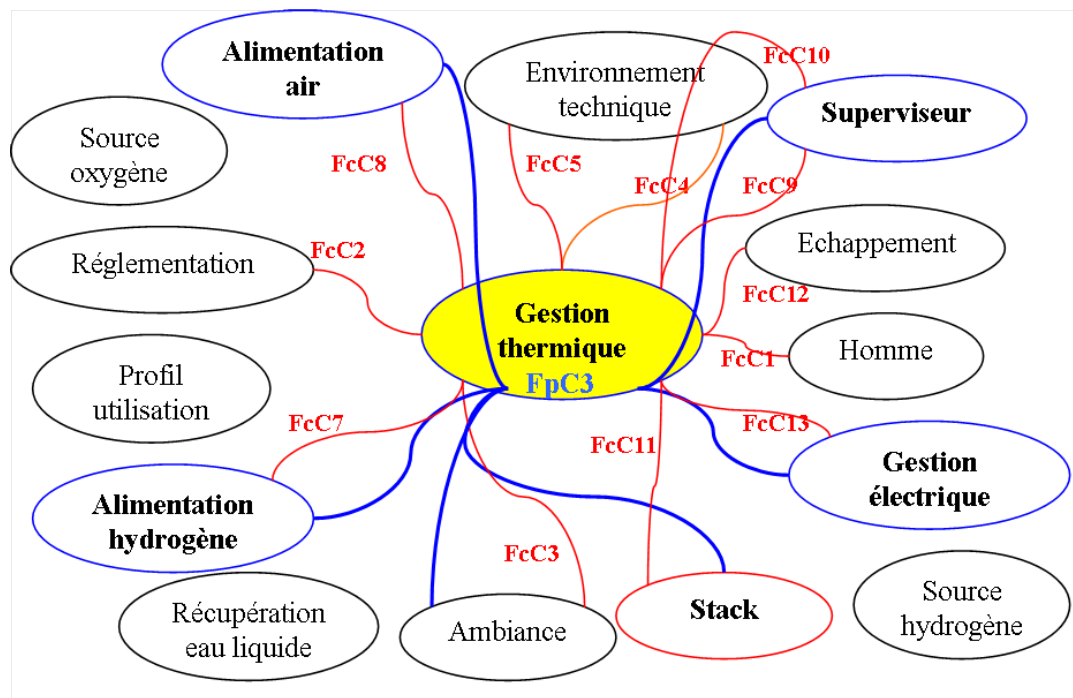


Figure A.4.3 – analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode arrêt

Les fonctions principales du groupe gestion thermique en mode arrêt sont (Fig. A.4.3) :

FpC3 : le groupe gestion thermique doit mettre en place les actions définies dans la procédure d'arrêt, sur demande du superviseur, en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

FcC1 : le groupe C doit respecter l'homme

FcC2 : le groupe C doit respecter la réglementation

FcC3 : le groupe C doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcC4 : le groupe C doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcC5 : le groupe C doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcC7 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe hydrogène

FcC8 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe air

FcC9 : le groupe C doit répondre aux consignes du superviseur

FcC10 : le groupe C doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcC11 : le groupe C doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes)

FcC12 : le groupe C doit évacuer la chaleur vers l'extérieur via un radiateur

FcC13 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe gestion électrique.

A.4.4 Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode basse puissance

Les fonctions principales du groupe gestion thermique en mode basse puissance sont (Fig. A.4.4) :

FpC4 : le groupe gestion thermique doit s'assurer que la température du cœur de pile ne soit pas inférieure à une température minimale, en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

FpC4a : permettre au groupe A de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans l'anode.

FpC4b : permettre au groupe B de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans la cathode.

FpC4c : permettre au groupe D d'évacuer la chaleur produite par ses composants (convertisseurs).

FcC1 : le groupe C doit respecter l'homme

FcC2 : le groupe C doit respecter la réglementation

FcC3 : le groupe C doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcC4 : le groupe C doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcC5 : le groupe C doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcC6 : le groupe C doit s'adapter aux différentes puissances de la charge

FcC7 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe hydrogène

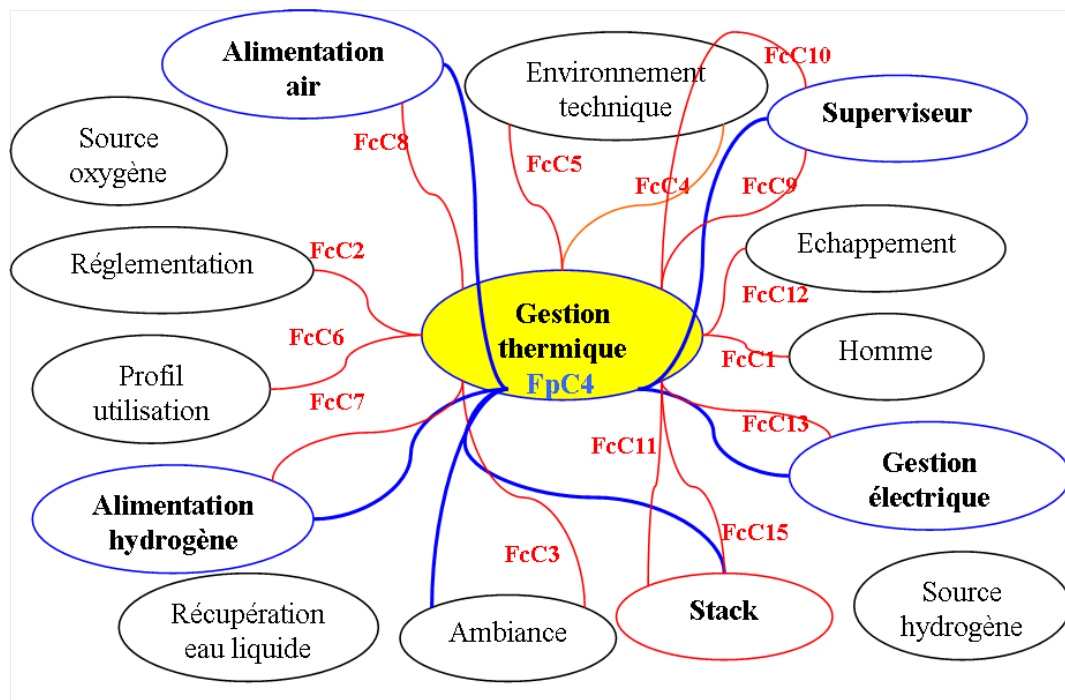


Figure A.4.4 – analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode basse puissance

FcC8 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe air

FcC9 : le groupe C doit répondre aux consignes du superviseur

FcC10 : le groupe C doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcC11 : le groupe C doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes)

FcC12 : le groupe C doit évacuer la chaleur vers l'extérieur via un radiateur

FcC13 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe gestion électrique.

FcC15 : le groupe C doit répondre aux contraintes de température du stack pour que sa température ne soit pas inférieure à une température limite.

A.4.5 Analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode pic de puissance

Les fonctions principales du groupe gestion thermique en mode pic de puissance sont (Fig. A.4.5) :

FpC5 : le groupe gestion thermique doit s'assurer que la température du cœur de pile ne dépasse pas une valeur de température maximale, en utilisant si besoin de l'énergie électrique fournie par le groupe gestion électrique.

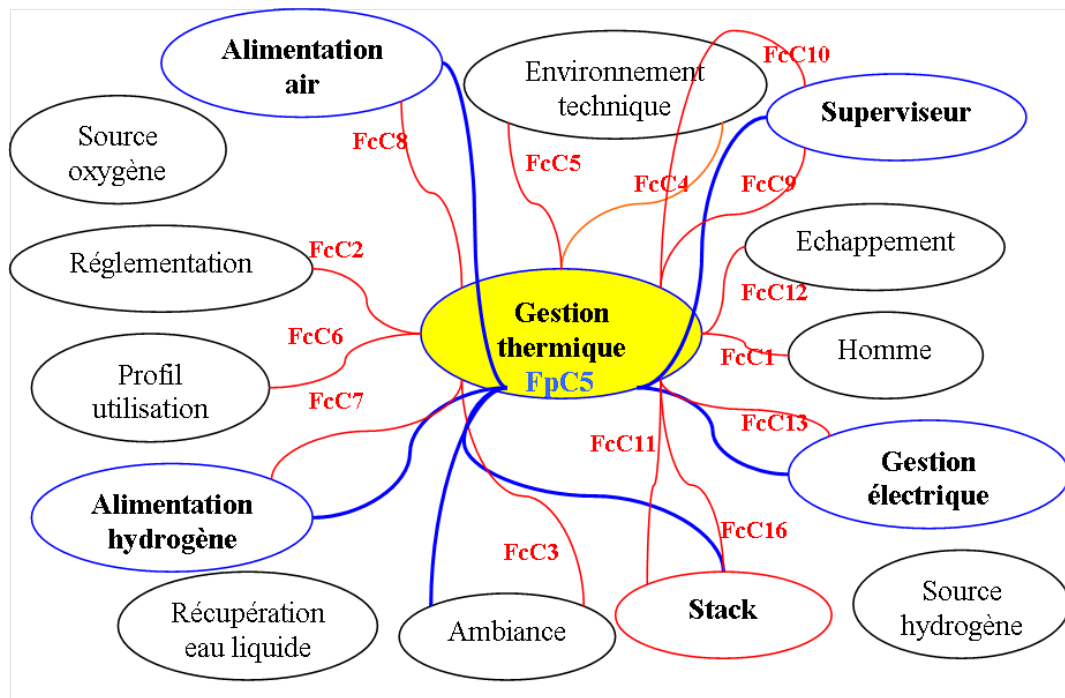


Figure A.4.5 – analyse fonctionnelle du groupe gestion thermique en mode pic de puissance

FpC5a : permettre au groupe A de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans l'anode.

FpC5b : permettre au groupe B de réaliser les régulations thermiques des gaz en entrée dans la cathode.

FpC5c : permettre au groupe D d'évacuer la chaleur produite par ses composants (convertisseurs).

FcC1 : le groupe C doit respecter l'homme

FcC2 : le groupe C doit respecter la réglementation

FcC3 : le groupe C doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcC4 : le groupe C doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcC5 : le groupe C doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcC6 : le groupe C doit s'adapter aux différentes puissances de la charge

FcC7 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe hydrogène

FcC8 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe air

FcC9 : le groupe C doit répondre aux consignes du superviseur

FcC10 : le groupe C doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcC11 : le groupe C doit répondre aux contraintes du stack (humidification des membranes)

FcC12 : le groupe C doit évacuer la chaleur vers l'extérieur via un radiateur

FcC13 : le groupe C doit être compatible technologiquement avec les auxiliaires de température du groupe gestion électrique.

FcC16 : le groupe C doit répondre aux contraintes de température du stack pour que sa température ne soit pas supérieure pendant une durée limitée à une température limite maximale.

A.5 Groupe gestion électrique

A.5.1 Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode nominal et basse puissance

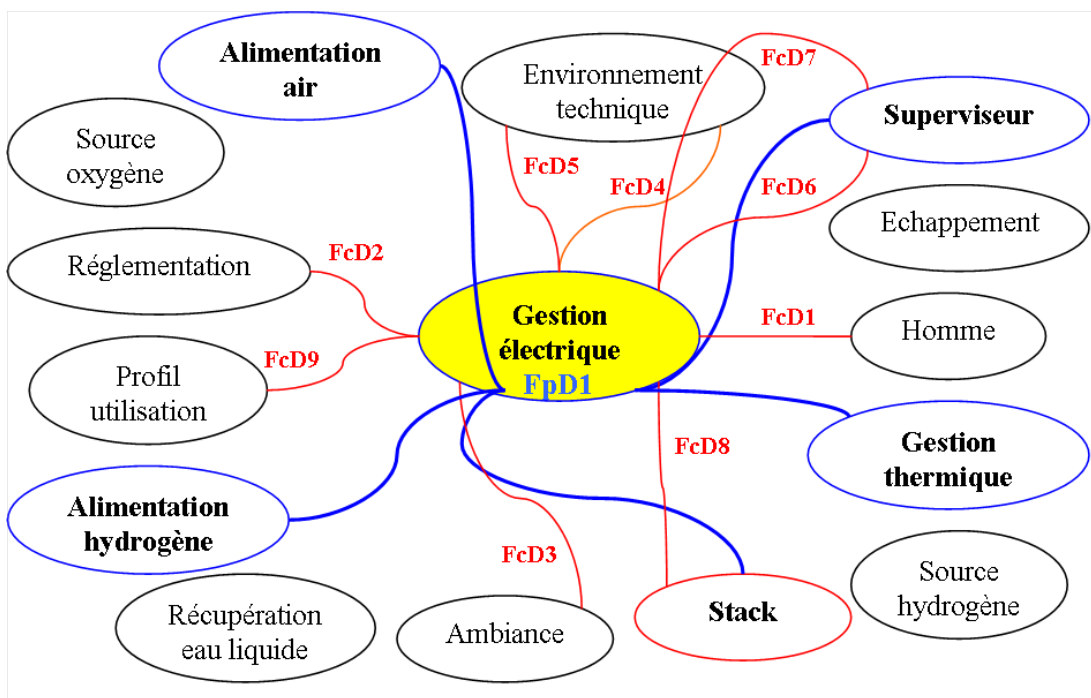


Figure A.5.1 – analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode nominal ou basse puissance

Les fonctions principales du groupe gestion électrique en mode nominal ou basse puissance sont (Fig. A.5.1) :

FpD1 : le groupe gestion électrique doit fournir la puissance instantanée à la charge conformément aux consignes du superviseur, en s'assurant de maintenir un bon état de charge de ses sources de puissance interne (batteries et/ou supercapacités).

FpD1a : il doit assurer une tension stable du bus continu de sortie de stack

FpD1b : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe hydrogène

FpD1c : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe air

FpD1d : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe gestion thermique

FpD1e : il doit recharger ses sources de puissance (batteries ou supercapacités)

FcD1 : le groupe D doit respecter l'homme

FcD2 : le groupe D doit respecter la réglementation

FcD3 : le groupe D doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcD4 : le groupe D doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcD5 : le groupe D doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcD6 : le groupe D doit répondre aux consignes du superviseur

FcD7 : le groupe D doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcD8 : le groupe D doit s'adapter au courant et à la tension instantanée fournie par le stack

FcD9 : le groupe D doit s'adapter aux profils de la charge

A.5.2 Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode pic de puissance

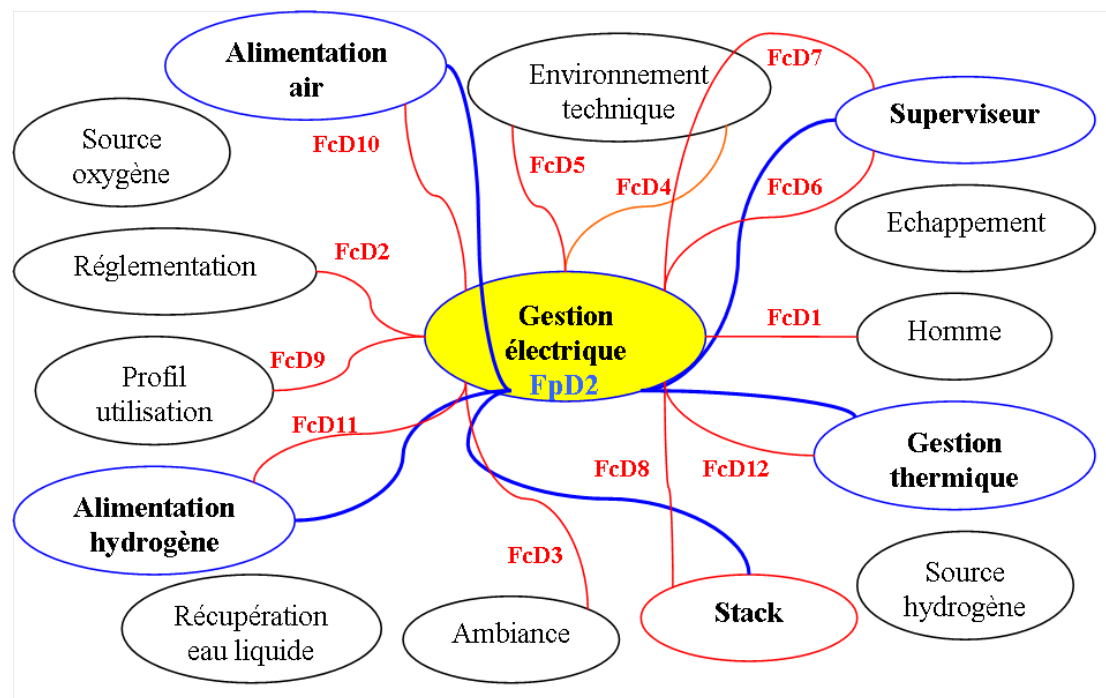


Figure A.5.2 – analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode pic de puissance

Les fonctions principales du groupe gestion électrique en mode pic de puissance sont (Fig. A.5.2) :

FpD2 : le groupe gestion électrique doit fournir la puissance instantanée à la charge conformément aux consignes du superviseur en couplant si nécessaire la puissance de la pile avec la puissance de ses sources secondaires (batteries ou supercapacités).

FpD2a : il doit assurer une montée en puissance de la pile dans les meilleures conditions opératoires pour celle-ci.

FpD2b : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe hydrogène

FpD2c : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe air

FpD2d : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe gestion thermique

FcD1 : le groupe D doit respecter l'homme

FcD2 : le groupe D doit respecter la réglementation

FcD3 : le groupe D doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcD4 : le groupe D doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcD5 : le groupe D doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcD6 : le groupe D doit répondre aux consignes du superviseur

FcD7 : le groupe D doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcD8 : le groupe D doit s'adapter au courant et à la tension instantanée fournie par le stack

FcD9 : le groupe D doit s'adapter aux profils de la charge

FcD10 : le groupe D doit prendre en compte la surconsommation des auxiliaires du groupe air lors d'une demande de pic de puissance

FcD11 : le groupe D doit prendre en compte la surconsommation des auxiliaires du groupe hydrogène lors d'une demande de pic de puissance

FcD12 : le groupe D doit prendre en compte la surconsommation des auxiliaires du groupe gestion thermique lors d'une demande de pic de puissance

A.5.3 Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode démarrage

Les fonctions principales du groupe gestion électrique en mode démarrage sont (Fig. A.5.3) :

FpD3 : le groupe gestion électrique doit fournir la puissance nécessaire au démarrage de la pile et de ses sous-systèmes conformément aux consignes du superviseur avec l'aide de ses sources secondaires (batteries ou supercapacités).

FpD3a : il doit assurer une mise en route de la pile dans les meilleures conditions opératoires pour celle-ci.

FpD3b : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe hydrogène

FpD3c : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe air

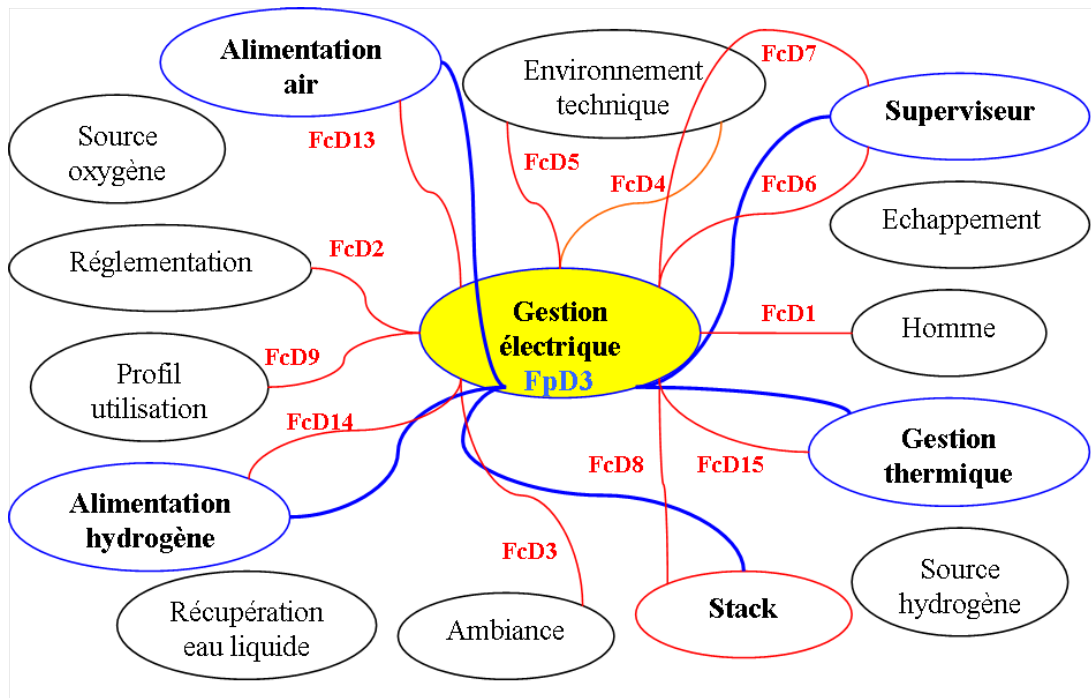


Figure A.5.3 – analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode démarrage

FpD3d : il doit fournir la puissance électrique nécessaire au fonctionnement du groupe gestion thermique

FcD1 : le groupe D doit respecter l'homme

FcD2 : le groupe D doit respecter la réglementation

FcD3 : le groupe D doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcD4 : le groupe D doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcD5 : le groupe D doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcD6 : le groupe D doit répondre aux consignes du superviseur

FcD7 : le groupe D doit informer le superviseur de son état et diagnostic

FcD8 : le groupe D doit s'adapter au courant et à la tension instantanée fournie par le stack

FcD9 : le groupe D doit s'adapter aux profils de la charge

FcD13 : le groupe D doit prendre en compte la consommation supplémentaire pour la mise en route des auxiliaires du groupe air

FcD14 : le groupe D doit prendre en compte la consommation supplémentaire pour la mise en route des auxiliaires du groupe hydrogène

FcD15 : le groupe D doit prendre en compte la consommation supplémentaire pour la mise en route des auxiliaires du groupe gestion thermique

A.5.4 Analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode arrêt

Les fonctions principales du groupe gestion électrique en mode arrêt sont (Fig. A.5.4) :

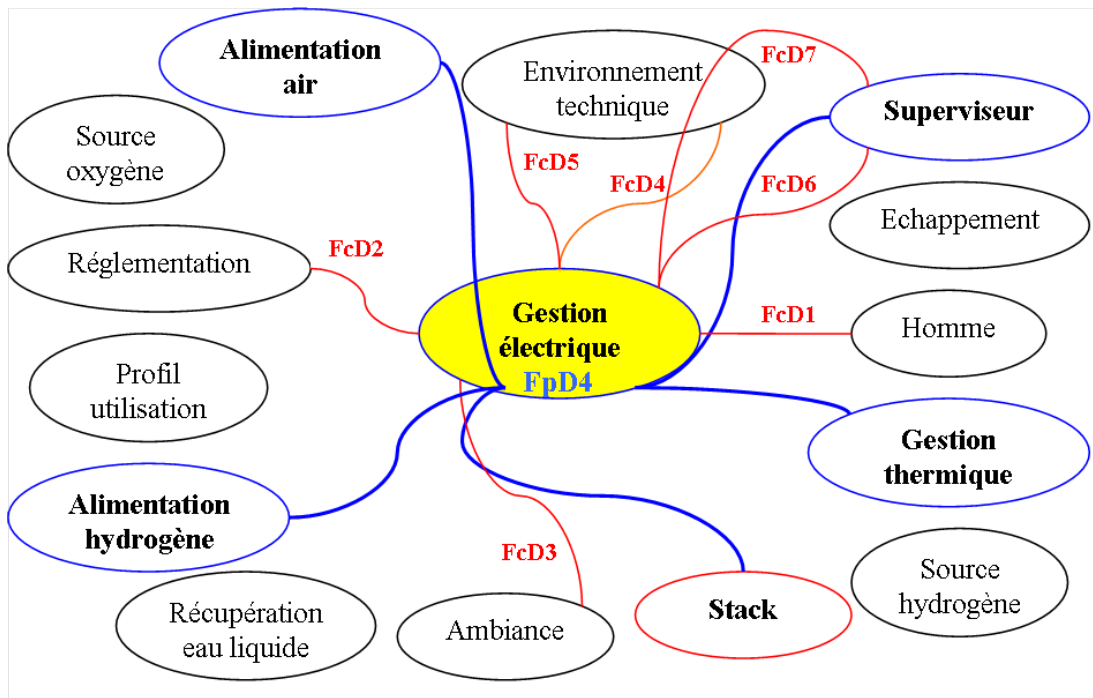


Figure A.5.4 – analyse fonctionnelle du groupe gestion électrique en mode arrêt

FpD4 : le groupe gestion électrique doit s'arrêter sur demande du superviseur et continuer à alimenter les autres groupes pendant la procédure d'arrêt.

FcD1 : le groupe D doit respecter l'homme

FcD2 : le groupe D doit respecter la réglementation

FcD3 : le groupe D doit résister à l'ambiance extérieure (température)

FcD4 : le groupe D doit respecter l'environnement technique auquel il appartient

FcD5 : le groupe D doit résister à l'environnement technique auquel il appartient

FcD6 : le groupe D doit répondre aux consignes du superviseur

FcD7 : le groupe D doit informer le superviseur de son état et diagnostic

ANNEXE B

LES DIFFÉRENTS BANCS DE TEST

Dans le cadre de cette étude, différents bancs d'essai ont été utilisés. Le banc Pacific du CEA, dédié à la maquette électrochimique et aux mesures de densité de courant, le banc Pacmaille du CEA, utilisé dans le cadre de l'étude d'un appauvrissement en oxygène et le banc 1 kW de FCLAB utilisé pour les deux tests de vieillissement sur les interactions avec les oscillations de courant haute fréquence.

Le principe de mesure de la densité de courant est également présenté.

B.1 Le banc Pacific

Le banc Pacific a été conçu afin de caractériser le fonctionnement des piles à combustible PEMFC d'une puissance maximale de 4 kW avec des débits de gaz équivalents à une stoechiométrie de 2 en air et de 1,5 en hydrogène. Il permet en plus de tester des empilements de cellules électrochimiques avec différents comburants (O₂, air). Les pressions de fonctionnement vont de 1 à 5 bars absolus. La charge électronique ne peut pas dépasser 100V, 1000A, et 10kW. Un automate programmable Rockwell (type control logix) connecté au logiciel de supervision RSview, assure le contrôle/acquisition des gaz (débit, pression, humidification), de la tension et du courant de la pile. Il permet également de fixer des seuils (minimum ou maximum) sur certains paramètres, constituant ainsi une sécurité active.

Ce banc peut contrôler 24 circuits de refroidissement indépendants. 24 thermocouples sont placés sur chaque côté des circuits de refroidissement alimentant la pile.

B.2 Le banc Pacmaille

Le banc PACMAILLE (Fig. B.2.1) est dédié à la caractérisation et à la validation de modèles concernant les piles à combustible PEMFC. Il est dimensionné pour permettre le bon fonctionnement d'une pile d'une surface maximale de 100cm². Pour la caractérisation de modèles on travaille généralement sur des piles allant de 1 à 25 cm² et fortement



Figure B.1.1 – banc d'essai Pacific du CEA

suralimentées en comburant et combustible afin d'assurer un fonctionnement homogène de la cellule. L'objectif est de se trouver dans les conditions d'une maille de l'AME du modèle.



Figure B.2.1 – banc d'essai Pacmaille du CEA

Le banc permet de caractériser les piles avec différents combustibles (H_2 , $H_2 + N_2$, N_2) et comburants (N_2 , $N_2 + O_2$, O_2), humidifiés ou non, à des températures variables pouvant aller de $20^\circ C$ à $90^\circ C$ et une gamme de pression de 1 à 4 bars absolus. On peut réaliser des essais allant de quelques heures à plusieurs centaines d'heures.

B.3 Le banc 1kW FCLAB

Le banc d'essai 1 *kW* de FCLAB (Fig. B.3.1) est dimensionné pour les piles de puissance inférieure à 1 *kW*.

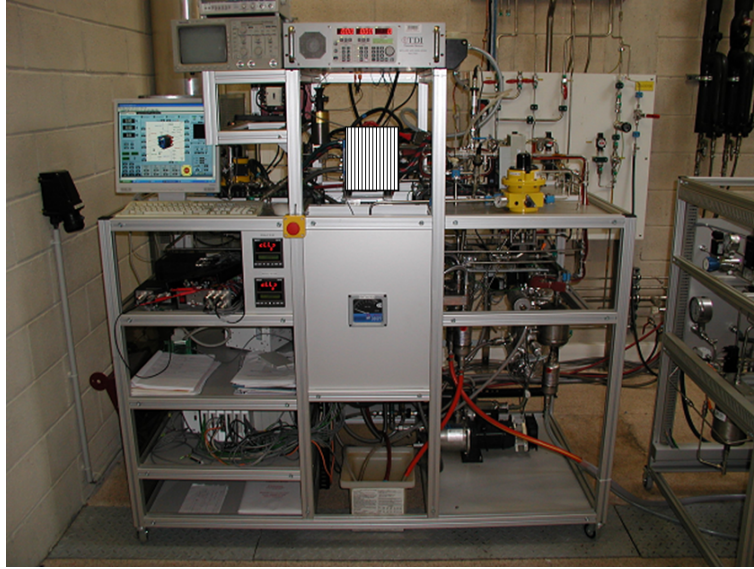


Figure B.3.1 – banc d'essai 1 *kW* de FCLAB

Les gaz des lignes air et hydrogène peuvent être humidifiés de manière indépendante à l'aide de deux bouilleurs. Le contrôle de la température de l'eau du bouilleur permet de charger en vapeur d'eau saturante le gaz. Un système de condenseur et de lignes chauffées permet de maintenir la température de rosé de l'eau dans le gaz jusqu'à l'entrée de la pile.

Le circuit de refroidissement est composé d'une pompe, d'une résistance chauffante et d'un échangeur avec l'eau glacée.

B.4 Principe des mesures du champ magnétique

La technique choisie par le CEA est basée sur des composants AMR (**A**nisotropic **M**agneto **R**esistivity) (Candusso et al. 2004).

Le principe de mesure du champ magnétique est le suivant. Le champ magnétique à mesurer induit dans un film conducteur ferromagnétique une rotation du champ de magnétisation interne qui se traduit par une variation de la résistance de ce conducteur.

Les composants AMR sont composés de 4 films AMR montés en pont de Wheatsstone (Fig. B.4.1). La différence de potentiel aux bornes du pont est proportionnelle au module de la composante mesurée de l'induction magnétique dans la direction X. Il faut cependant prendre en compte que le coefficient de proportionnalité peut être modifié de façon significative par deux sensibilités parasites qui sont la présence d'une composante du champ magnétique Y orthogonale à la composante X à mesurer dans le plan de l'élé-

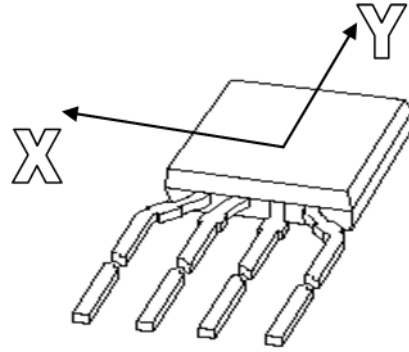


Figure B.4.1 – composant AMR orienté dans le plan

ment et la variation de la température. De plus , il est à noter que le composant n'est pas sensible à la composante Z orthogonale à X et Y .

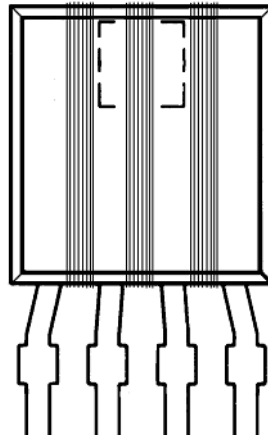


Figure B.4.2 – composant AMR bobiné pour l'annulation du champ magnétique

L'orientation à donner au composant AMR dans les guides de sonde pour que sa sensibilité ne soit pas affectée par la composante du champ parallèle à Y a été optimisée grâce à une modélisation du dispositif de mesure à partir du module d'électromagnétisme du logiciel COMSOL. Le modèle 3D dans la plaque bipolaire prend en compte la composante B_z perturbée par les guides de sonde du fait même de la présence des guides de sonde.

La modélisation a montré que les composants AMR devaient être orientés de façon à mesurer la composante orthogonale au guide de sonde dans le plan de la cellule. Cette orientation a en outre l'avantage que le calcul des dérivées du champ magnétique pour obtenir le rotationnel se fait sur des mesures issues du même composant après déplacement plutôt qu'entre signaux de différents composants dans des guides de sondes mitoyens. Ceci permet de s'affranchir des inévitables écarts de sensibilités entre sondes.

Pour s'affranchir de la sensibilité des composants AMR à la température variable dans la plaque bipolaire de la pile, les composants AMR sont munis de bobinages dans

lesquels est injecté un courant (Fig. B.4.2). Ce courant est régulé de façon à ce que le champ résultant généré s'oppose et annule le champ extérieur. Ainsi, le composant AMR travaille à champ nul où la sensibilité à la température est nulle. La mesure consiste donc à quantifier le courant dit d'annulation nécessaire pour annuler le champ vu par le composant AMR.

Les composants AMR sont bistables car leurs champs magnétiques internes, dont on provoque la rotation par le champ magnétique à mesurer, peuvent être polarisés dans deux directions opposées. Le phénomène de changement de polarisation, appelé *FLIP*, peut intervenir de façon intempestive au cours d'un cycle de mesure et perturber le résultat. Les composants AMR sont donc bobinés orthogonalement au bobinage d'annulation de champ pour pouvoir contrôler le *FLIP* par injection d'un créneau de courant. Au cours du cycle de mesure, l'annulation du champ est réalisée pour les deux sens du *FLIP*. La valeur du champ magnétique en un point est la moyenne des valeurs de champ magnétique obtenue pour chacune des polarisations du composant AMR.

Les sondes de mesure magnétique sont étalonnées dans un boîtier en métal entre deux bobines en position de Helmholtz. L'intensité du champ magnétique générée par les bobines balaie l'intervalle qu'il est prévu d'atteindre dans la plaque bipolaire en fonction des courants visés dans la pile. Le champ magnétique entre les bobines est connu et fonction du courant injecté dans ces dernières. Pour chaque valeur de champ magnétique, le courant d'annulation du composant AMR est enregistré. La réponse des composants AMR est linéaire. Il suffit de calculer le coefficient de régression linéaire propre à chaque composant. Pour chaque composant, l'opération est réalisée pour les deux polarisations (*FLIP*). Les composants ayant des sensibilités s'écartant de plus de 1 % sur les deux polarités sont rejetés.

ANNEXE C

FONCTIONS SPÉCIFIQUES DU MODÈLE

Les modifications d'architecture effectuées sur le modèle par rapport au modèle 2D classique sont en parties explicitées dans cet annexe. Des exemples sont également présentés.

C.1 Le passage à la 3D

Comme expliqué au chapitre 2, le passage d'un modèle stack équivalent à une cellule à un modèle différenciant les cellules a demandé la mise en place de fonctions spécifiques. En particulier la répartition de la chaleur entre les plaques bipolaires a nécessité le rajout d'une résistance de transfert thermique selon n_z .

Pour répartir la chaleur entre les plaques bipolaires en fonction du nombre de maille selon n_z et du nombre de cellule, il a nécessité le développement de fonctions empiriques spécifiques (Chapitre 2). Les équations C.1.1 et C.1.2 représentent respectivement la valeur de la chaleur d'un groupe de plaque par rapport aux groupes de cellule, et inversement.

$$Q_i^{GP} = \frac{Q_{i-1}^{GC}}{n_{GC}} \left(n_{GC} \times (i-1) - n_{GP} \times (i-1) + \frac{1}{2} \right) + \frac{Q_i^{GC}}{n_{GC}} \left(n_{GP} \times i - n_{GC} \times (i-1) - \frac{1}{2} \right) \quad (\text{C.1.1})$$

$$Q_i^{GC} = \frac{Q_i^{GP}}{n_{GP}} \left(n_{GP} \times i - n_{GC} \times (i-1) - \frac{1}{2} \right) + \frac{Q_{i+1}^{GP}}{n_{GP}} \left(n_{GC} \times i - n_{GP} \times i + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{C.1.2})$$

Deux exemples sont données. Le premier pour $n_z = 3$ et $n_{cell} = 3$. Cela représente le cas où toutes les cellules de la pile sont discrétisées ($n_{GC} = 1$). L'exemple est donné pour deux configurations. Le premier cas la chaleur est homogène à tous les groupes de cellule. On retrouve exactement la même quantité de chaleur si on effectue le calcul deux fois

(passage des groupes de cellule aux groupes de PB, puis des groupes des PB aux groupes de cellule). Il n'y a pas de pertes d'information.

Le deuxième cas la chaleur n'est pas homogène au départ. Il y a une perte d'information quand on essaye de retrouver les valeurs initiales.

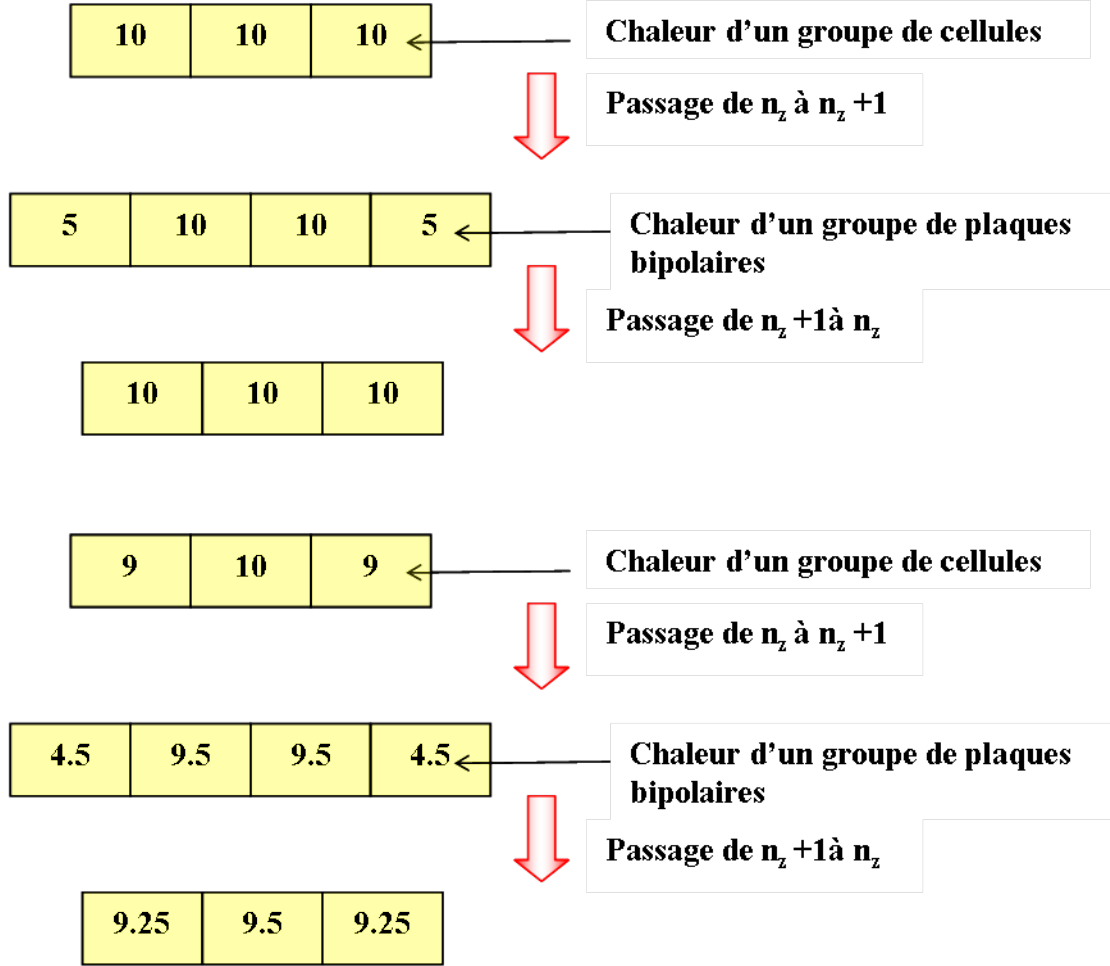


Figure C.1.1: répartition du flux de chaleur quand les valeurs des quantités de chaleurs sont équilibrées (à gauche) et non équilibrées (à droite) pour $n_z = 3$ et $n_{cell} = 3$

Le deuxième exemple correspond à un cas avec $n_z = 3$ et $n_{cell} = 182$. Les valeurs de la chaleur dans les groupes de PB sont plus homogène que dans l'exemple précédent. Il y a toujours une perte d'information dans le cas de chaleur non homogène.

Il existe certainement d'autres méthodes qui peuvent être meilleures.

C.2 Exemples

Quelques résultats du modèle 3D ainsi que du maillage en serpentins sont présentés.

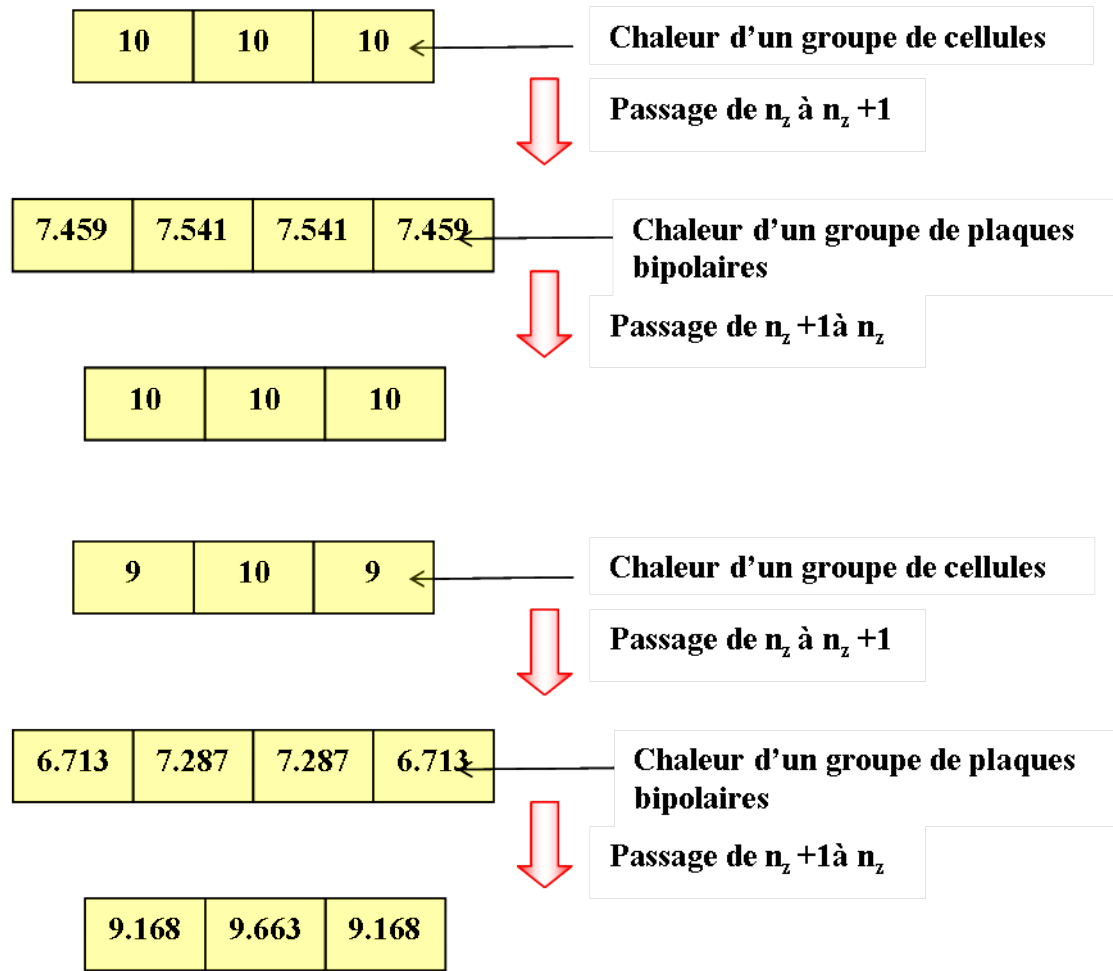


Figure C.1.2: répartition du flux de chaleur quand les valeurs des quantités de chaleurs sont équilibrées (à gauche) et non équilibrées (à droite) pour $n_z = 3$ et $n_{cell} = 182$

Les figures C.2.1 et C.2.2 représentent respectivement l'évolution du potentiels des cellules et de la densité de courant des différentes cellules d'un stack (10 cellules) lors d'un pic de courant avec un retard d'admission d'air (OS). La chute de potentiel des cellules n'est pas uniforme. Le potentiel des cellules 3 et 4 chute avant les autres, causé par un appauvrissement en gaz réactif dans les cellules. La densité de courant associée aux cellules 3 et 4 double. Ainsi, même si la distribution des gaz dans les clarinettes est censée être homogène, durant des conditions transitoires, la distribution dans les différentes cellules du stack est différente.

Les figures C.2.3 et C.2.4 représentent respectivement le débit molaire d'oxygène et d'hydrogène au démarrage dans les canaux des plaques bipolaires cathodique et anodique. La distribution des gaz n'est pas encore uniforme.

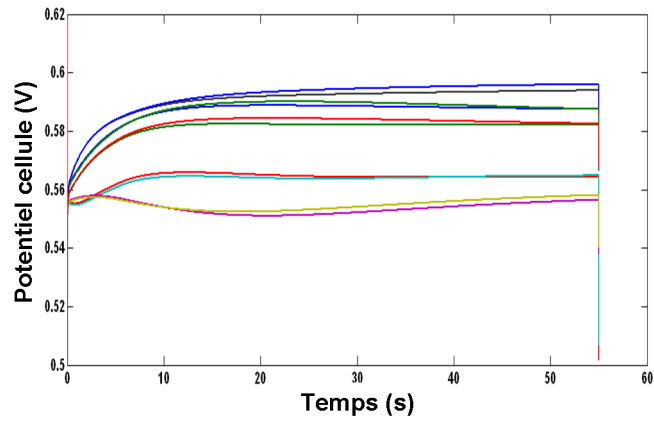


Figure C.2.1 – évolution des potentiels cellules du stack. A $t = 55$ s, un pic de courant avec un retard d'admission en air provoque la chute brutale de potentiel.

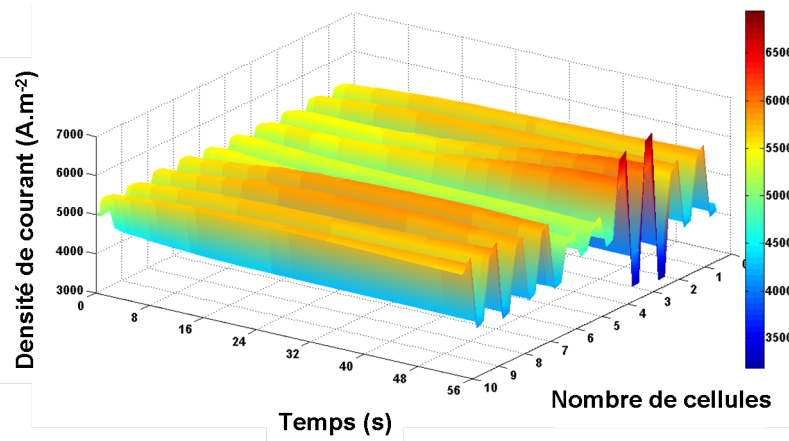


Figure C.2.2 – densité de courant de différentes cellules lors d'un défaut d'alimentation sur les cellules 4 et 5

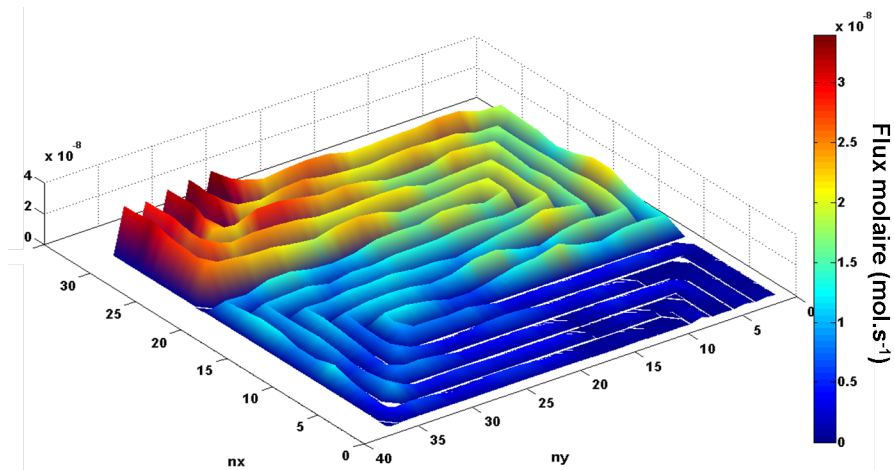


Figure C.2.3 – flux molaire d'oxygène à la cathode au démarrage

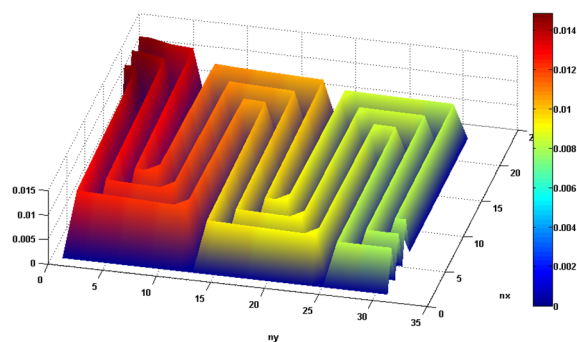


Figure C.2.4 – flux molaire d'hydrogène dans les canaux anodique au démarrage.

Titre de la thèse

**Etude des interactions pile/système en vue de l'optimisation d'un générateur pile à combustible :
-interactions cœur de pile/compresseur- -interactions cœur de pile/convertisseur-**

Résumé

La pile à combustible PEMFC est un convertisseur d'énergie qui présente des avantages indéniables pour faire partie des solutions mises en œuvre pour assurer un mixte énergétique décarbonné. Les nombreux auxiliaires du système de la pile génèrent des perturbations qui sont responsables directement ou indirectement des conditions défavorables sur le cœur de pile. Les performances et durée de vie de la pile peuvent être impactées.

Dans l'objectif d'améliorer la co-conception de la pile avec son système, les interactions entre deux groupes du système et la pile sont étudiées dans ce travail :

- les interactions entre le groupe air et le cœur de pile. En particulier, l'étude s'est focalisée sur l'impact d'un fonctionnement en sous stœchiométrie en oxygène sur la performance et la durabilité de la pile et sur l'évolution des conditions locales du cœur de pile. Le couplage des différents essais expérimentaux (mesures de densité de courant, tests de vieillissement, études post-mortem) avec le modèle dynamique 2D a permis de mettre en évidence différentes zones de fonctionnement dans la pile. En effet, en entrée cathodique, durant un appauvrissement en oxygène, l'augmentation de la densité de courant peut devenir très importante impliquant une modification des conditions locales qui peuvent être très néfastes pour la pile.
- les interactions entre le convertisseur statique électrique et le cœur de pile. Plus particulièrement, les conséquences des oscillations de courant hautes fréquences générées par le convertisseur DC/DC sur la durabilité de la pile ont été étudiées. Des essais spécifiques de vieillissement longue durée ont permis de mettre en évidence une interaction entre les oscillations de courant et les dégradations réversibles de la pile.

Mots clefs : PEMFC, AME, interactions pile/compresseur, interactions pile/convertisseur, modèle dynamique 3D, mesure de densité de courant, test de durabilité, appauvrissement en oxygène, oscillations de potentiel, faible stœchiométrie d'air, oscillations de courant hautes fréquences, dégradations réversibles, dégradations irréversibles

Title

**Fuel cell/System interaction study to optimize a fuel cell generator : -fuel cell/compressor interactions-
-fuel cell/electrical converter interactions-**

Abstract

Fuel cell PEMFC is an energy converter with sustainable advantages to participate of the zero carbon gas emission technologies through the free carbon energies. The ancillaries of the fuel cell system generate some perturbations which are directly or indirectly responsible for bad local conditions inside fuel cell. Performances and durability can be impacted.

To optimize both the fuel cell and its system, interactions between two sub-systems and the fuel cell are studied :

- interactions between air group and fuel cell. Combining experimental (current density measurement, durability tests, post mortem analysis) and modelling studies (2D dynamic fuel cell stack model), PEMFC stack and MEA performance and degradation have been studied regarding oxygen starvation impacts. At the cathode air inlet, current density becomes high during oxygen starvation and the local conditions are changed. Durability can be highly impacted.
- interactions between static converter and the fuel cell. The consequences on high frequency ripple current on performances and durability have been studied. Specific durability tests show an interaction between high frequency ripple current and reversible degradations on MEA.

Key words : PEMFC, MEA, fuel cell/compressor interactions, fuel cell/converter interactions, 3D dynamic model, current density measurement, durability test, oxygen starvation, voltage oscillations, low air stoichiometry, high frequency ripple current, reversible degradations, irreversible degradations
